

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

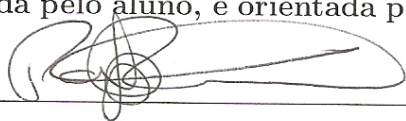
Autor: Wellington Akira Iwamoto

Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em
sistemas de dimensões reduzidas

Tese de Doutorado apresentada ao Ins-
tituto de Física “Gleb Wataghin” da
UNICAMP para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

Este exemplar corresponde à versão final da tese
defendida pelo aluno, e orientada pelo Prof. Dr..



Assinatura do Orientador

Campinas - São Paulo - 18 de Julho de 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

lw9r	<p>Iwamoto, Wellington Akira, 1979- Ressonância de spin eletrônico (ESR) em sistemas de dimensões reduzidas / Wellington Akira Iwamoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2011.</p> <p>Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p>1. Nanopartículas metálicas. 2. Ressonância de spin eletrônico. 3. Ressonância paramagnética eletrônica. 4. Nanopartículas magnéticas. 5. Semicondutores magnéticos diluídos. 6. Ligações pendentes. 7. Ferromagnetismo. 8. Nanomagnetismo. 9. Relaxação Korringa. 10. Interação de troca. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.</p>
------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Electron spin resonance (ESR) in reduced dimensions systems

Palavras-chave em inglês:

Metallic nanoparticles
Electron spin resonance
Electron paramagnetic resonance
Magnetic nanoparticles
Diluted magnetic semiconductors
Dangling bonds
Ferromagnetism
Nanomagnetism
Korringa relaxation
Exchange interaction

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Pascoal José Giglio Pagliuso [Orientador]
Kleber Roberto Pirota
Oscar Ferreira de Lima
Ligya de Moura Walmsley
Cláudio Antônio Cardoso

Data da Defesa: 18-07-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
WELLINGTON AKIRA IWAMOTO – RA 3449, APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 18/07/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso – DEQ/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley – DF/IGCE/UNESP

Prof. Dr. Cláudio Antônio Cardoso – DF/UFSCAR

Sumário

Agradecimentos	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvii
1 Introdução Geral	1
1.1 Física dos sistemas de tamanhos reduzidos	3
1.1.1 Filmes finos	4
1.1.2 Nanopartículas (NPs) magnéticas	9
2 Fundamentação Teórica	12
2.1 Propriedades magnéticas da matéria	12
2.1.1 Paramagnetismo	14
2.1.2 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	16
2.2 Interações magnéticas	19
2.2.1 Interação Magnética Dipolar	20
2.2.2 Interação de Troca Direta	21
2.2.3 Interação de Super Troca (<i>Superexchange</i>)	22
2.2.4 Interação de Dupla Troca (<i>Double Exchange</i>)	24
2.2.5 Interação Mediada por portadores (RKKY)	26
2.3 Ressonância de Spin Eletrônico (ESR): Fenomenologia	27
2.3.1 Populações de <i>spin</i> (ESR)	31

2.3.2	Mecanismos de Relaxação	35
2.3.3	ESR em íons isolados	37
2.4	ESR em Metais	41
2.4.1	ESR em metais (relaxação dos momentos localizados em metais)	41
2.4.2	Deslocamento do fator g (Δg)	46
2.5	Efeito do campo Cristalino	49
2.6	Semicondutores Amorfos e a origem das Ligações Pendentes (<i>Dangling bonds</i>)	51
3	Principais Técnicas Experimentais	54
3.1	Ressonância de Spin Eletrônico	54
3.2	Medidas de Magnetização	57
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	60
3.4	Síntese das nanopartículas	62
3.5	Obtenção do número de <i>spins</i>	64
4	Resultados e Discussões	65
4.1	Filmes finos amorfos de GaMnAs e GaMnN	65
4.1.1	Introdução	65
4.1.2	Caracterização Estrutural	66
4.1.3	Caracterização Magnética	68
4.1.4	Considerações Finais	76
4.2	Filmes finos amorfos de a-Si:RE (RE = Y ³⁺ , Gd ³⁺ , Er ³⁺ e Lu ³⁺) . . .	78
4.2.1	Introdução	78
4.2.2	Descrição das amostras e experimento de espalhamento <i>Raman</i> em filmes finos amorfos de a-Si:RE (RE = Y ³⁺ , Gd ³⁺ , Er ³⁺ e Lu ³⁺)	79
4.2.3	Medidas e análises de ESR	80
4.2.4	Considerações Finais	85
4.3	Nanopartículas de Ag:R (R = Er, Yb e Mn)	85
4.3.1	Introdução	85

4.3.2	Caracterização Morfológica e Estrutural	86
4.3.3	Caracterização Magnética	88
4.3.4	Considerações Finais	97
4.4	Nanopartículas de NaYF ₄ :Gd	97
4.4.1	Introdução	97
4.4.2	Caracterização Morfológica e Estrutural	98
4.4.3	Caracterização Magnética	102
4.4.4	Considerações Finais	106
5	Conclusões Gerais	108
6	Perspectivas Futuras	111
A	Publicações durante o doutorado	113
	Referências Bibliográficas	114

Lista de Figuras

1.1	Lei de Moore.	2
1.2	Magnetização de saturação em função da temperatura.	5
1.3	Materiais com T_C ambiente.	5
1.4	Espectro de ESR para filmes finos mono e policristalinos.	7
1.5	Espectro de ESR para <i>bulk</i> de NaYF_4Gd	11
2.1	Esquema da dependência da susceptibilidade em função da temperatura.	16
2.2	Distribuição do angular dos orbitais “d”.	19
2.3	Efeito do campo cristalino sob simetria.	20
2.4	Esquema da interação de Super Troca entre os elétrons d	22
2.5	Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação.	22
2.6	Esquema da interação de Dupla Troca.	24
2.7	Esquema da interação de Dupla Troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+}	25
2.8	Interação magnética troca indireta entre os íons Mn (d).	26
2.9	Esquema da Interação de troca indireta entre íons de Mn.	27
2.10	Fenômeno de ESR.	29
2.11	Formas de linhas de ESR: Lorentziana e Dysonianana.	34
2.12	Sistema de <i>spins</i> aleatoriamente distribuídos.	36
2.13	Sistema de spins ordenadamente distribuídos.	36
2.14	Desdobramento dos níveis de energia do íon de Mn^{2+}	39
2.15	Desdobramento hiperfino e transições permitidas.	40
2.16	Processos de Relaxação de momentos magnéticos localizados.	42

2.17	Estrutura cristalina (a) e amorfa (b) no plano.	52
2.18	DOS para um sólido semiconductor cristalino (a) e amorfo (b).	53
3.1	Típico espectrômetro de ESR.	55
3.2	Esquema de uma cavidade retangular de ESR juntamente com a Íris. .	56
3.3	Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 KHz) na corrente de saída do cristal detector.	57
3.4	Esquema do magnetômetro MPMS contendo os seu principais compo- nentes:	58
3.5	Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.	61
3.6	Balão com três entradas.	62
4.1	Tabela de amostras dos filmes finos amorfos.	67
4.2	Experimento de XRD e EXAFS para os filmes finos amorfos.	68
4.3	Magnetização em função da temperatura para filmes finos amorfos. . .	69
4.4	Ajuste da curva de χ pela lei de Curie.	70
4.5	Intensidade de ESR em função da temperatura para filme fino amorfo. .	71
4.6	Espectro de ESR (banda-x) a temperatura ambiente para filmes finos amorfos e policristalinos	72
4.7	ΔH e fator-g em função da temperatura para filmes finos amorfos. . . .	73
4.8	Derivada da absorção em função do campo magnético para diferentes temperaturas.	75
4.9	Anisotropia do modo ferromagnético para o filme cristalino $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,03$) em $T = 10$ K.	76
4.10	Magnetização em função do campo magnético para filmes finos.	77
4.11	Espectro de espalhamento <i>Raman</i> à temperatura ambiente para filmes de a-Si:RE.	81
4.12	ESR para diferentes terras-raras.	82

4.13	Densidade de estados de ligações pendentes neutras normalizada (D^0/D^0_{a-Si}) em função da concentração e b) Densidade de estados de ligações pendentes (D^0) (cm^{-2})	84
4.14	TEM para NPs de Ag.	87
4.15	A figura (esquerda) é o histograma dos tamanhos das partículas, onde a linha sólida mostra o ajuste realizado pelo Log-normal.	88
4.16	ESR para Ag:Er em <i>bulk</i> e NPs.	89
4.17	Espectro de ESR para Ag:Yb em NPs (esquerda) e Au:Yb em <i>bulk</i> (direita).	90
4.18	Espectro de ESR para Ag:Mn em <i>bulk</i> e NPs.	91
4.19	Intensidade de ESR em função da potência e da temperatura para AgR.	92
4.20	Largura de linha e fator g em função da temperatura para NPs e <i>bulk</i> de Ag:Er.	93
4.21	Largura de linha e fator g em função da temperatura para Ag:Yb(NPs) e Au:Yb(<i>bulk</i>).	95
4.22	Largura de linha e fator g em função da temperatura para NPs e <i>bulk</i> de Ag:Mn.	96
4.23	Imagens do TEM (esquerda) e do HRTEM (direita) das nanopartículas de NaYF_4 para as amostras S1, sintetizada em 250 °C por 30 minutos em solução de <i>Oleylamine</i> e feniléter.	99
4.24	A figura representa os padrões de medidas de <i>SAXS</i> para (a) amostras não dopadas S1, S2 e (c) amostras dopadas S4 e S5. A linha vermelha corresponde a curva ajustada pelo programa GNOM onde foi considerado um sistema de esferas sólidas. A função de distribuição de volume, $P(R)$, para as (b) as amostras não dopadas S1, S2, S3 e para as (d) amostras dopadas, obtidas pelo programa GNOM, onde a linha vermelha corresponde à ideal distribuição, $P(R)$, para as partículas esféricas monodispersas.	102
4.25	Medidas de Difração de pó de Raios-X para (a) amostras não dopadas (NaYF_4) S1, S2 e S3 e para (b) amostras dopadas (NaYF_4 :20%Gd) S4, S5 e S6.	103

- 4.26 Os círculos representam as medidas de Susceptibilidade magnética-dc para amostras S4, S5, S6 com campo magnético aplicado de 20 Oe. O comportamento paramagnético se manteve inalterado para medidas de FC e ZFC. As linhas representam as intensidades obtidas do espectro de ESR em função da temperatura. 104
- 4.27 Espectro de Ressonância de *Spin* Eletrônico (Banda-x) para amostras de NaYF₄:Gd na temperatura de 4,2 K. As amostras S4, S5, S6 possuem $r_{ps} = 1:2$, $1:7$ e $1:20$, respectivamente. Não foi observado nenhum sinal de ESR para amostras de NaYF₄ (não mostrado). 105
- 4.28 Espectro de ESR em função da temperatura do íon de Gd³⁺ para amostra S6. A amostra S6 possui maior concentração de surfactantes. 106

Lista de Tabelas

2.1	Momentos efetivos para terras-raras.	50
2.2	Momentos efetivos para metais de transição $3d$	50
4.1	Parâmetros experimentais referentes aos filmes finos amorfos de a -Si:RE.	83
4.2	Tabela de parâmetros r_{ps} para NaYF_4	101

Dedicatória

*À minha esposa Ana Priscila e
à minha filha Lara, dedico.*

Agradecimentos

A realização desta tese de doutorado não seria a mesma sem a contribuição, direta e indireta, de muitas pessoas. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Pascoal Pagliuso, meu orientador, pela competência científica e acompanhamento do trabalho, pelo inestimável apoio na minha preparação dos exames, nas críticas, correções e sugestões, pela disponibilidade e pela amizade. Não poderia deixar de mencionar a sua paciência e incentivo com que conduziu a minha formação ao longo de desses anos.

Ao Prof. Rettori, pela amizade, ensinamentos, valiosas discussões, e principalmente pela paciência, que sempre esteve disponível para discutir problemas relacionados à física.

Ao Dr. Marcelo Vargas, que me ensinou a sintetizar as amostras de nanopartículas e me apresentou às técnicas de microscopias.

Não poderia deixar de agradecer ao Prof. Humberto e Dr. Douglas, da faculdade de Ciências - Unesp-Bauru, pelo fornecimento dos filmes finos amorfos usados nesse trabalho, ao Centro de Spintrônica e computação quântica (*Center of Spintronics and Quantum Computation*) da Universidade da Califórnia de Santa Bárbara, (USA) que forneceram os filmes cristalinos de GaAs dopados com Mn ao nosso grupo pelo Prof. Dr Saul Oseroff da Universidade Estadual de San Diego e ao Prof. Ricardo Zanatta e Dr. Fábio Ferri da UFScar, pelos filmes finos de a-Si:Re.

Aos técnicos de laboratório Celso Alvez, Zairo Crispin, Valter, Sérgio, Célia e Cleusa

que me ajudaram na dedicação e suporte técnico dado ao longo desse trabalho, auxiliando, também, a “driblar” os problemas burocráticos ao longo desses anos.

Aos companheiros Raimundo, Leticie, Gerivaldo e Daniel Garcia, Rogério Almeida, Jaco, Diego, Fanny, Surender, Melão, Cris, Lino, Bittar e Fernando Garcia pelas nossas valiosas discussões que, de alguma forma, contribuíram na realização desta tese.

Ao Guilherme, Cesar, Thales e Priscila, pelas nossas discussões e correções que propuseram na realização desta tese. Agradeço também com as dicas do LaTeX.

À minha família, especialmente, à minha mãe Alice, ao meu pai Akira, ao meu irmão Everton e à minha irmã Evelyn, que durante todos esses anos sempre me apoiaram da melhor forma possível e compreensão.

Resumo

Sistemas de dimensões reduzidas possuem muitas aplicações tecnológicas. Há uma corrida para o desenvolvimento de dispositivos cada vez menores assim como para alcançar o controle e manipulação de dispositivos na escala nanométrica. Isto requer estudos sistemáticos de propriedades físicas em sistemas de tamanhos reduzidos.

O foco deste trabalho é o estudo de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em sistemas de dimensões reduzidas. Os materiais escolhidos para esse estudo foram filmes finos de GaAs, GaN dopados com Mn (GaMnAs e GaMnN), filmes finos amorfos de silício dopados com terras-raras a-Si:RE (RE = Y, Gd, Er e Lu) e nanopartículas (NPs) dopadas com impurezas magnéticas de terras-raras e metal de transição em matrizes metálicas Ag:R (R = Er, Yb e Mn) e em isolantes NaYF₄:Gd. A finalidade desse estudo é explorar as propriedades magnéticas microscópicas destes sistemas.

Os resultados das medidas em filmes de GaMnAs e GaMnN indicaram ausência de ferromagnetismo de longo alcance. Os experimentos de ESR mostraram ausência da relação entre largura de linha (ΔH) de ESR e a concentração de íons de Mn²⁺, mas foi observado que ΔH aumenta conforme o nível de cristalinidade das amostras aumenta. Além disso, há um aumento de ΔH em baixas temperaturas para os filmes com maior nível de cristalinidade, sugerindo uma correlação magnética de curto alcance entre os íons magnéticos se estabelecendo nessas amostras. Resultados similares foram encontrados para os filmes de GaMnN, exceto na medida de magnetização em função do campo magnético para GaMnN, a qual podemos observar “loops” ferromagnéticos abaixo de $T \sim 50$ K ao contrário dos filmes de GaMnAs que não observamos nenhum

“loop” ferromagnético em $T = 2$ K.

Para outro grupo de filmes de a-Si:RE, foi estudado o efeito de redução na densidade de estados ligações pendentes (D^0) nos filmes Si dopados com diferentes espécies de terras-raras (RE's) em função das **diferentes concentrações**. De acordo com nossos resultados, a dopagem com RE reduz a intensidade do sinal de *ESR* dos estados D^0 com uma dependência **exponencial** das concentrações de RE's.

As NPs de Ag:R e de NaYF₄:Gd foram preparadas pelo método químico. Nós observamos uma forma de linha de ESR tipicamente *Lorentziana* consistente com os estados fundamentais dos íons de Er³⁺, Yb³⁺ e Mn²⁺ em simetria cúbica. O fator g encontrado para esses íons nas NPs é muito próximo ao observado em sistemas isolantes cúbicos, ao contrário do encontrado em metais, onde é observado um deslocamento de g. Além disso, não foi possível observar a relaxação *Korringa* para as linhas de ESR de Er³⁺, Yb³⁺ e Mn²⁺ no sistema de NPs que é observada, tipicamente, em metais. Logo, esses resultados nos levam a acreditar que a interação de troca (J_{fs}) entre os momentos localizados dos íons magnéticos (ML) e os elétrons de condução (c-e) está ausente no sistema de NPs de Ag:R, indicando que a natureza desta interação deveria ser reexaminada na escala nanométrica.

Para as NPs de NaYF₄:Gd, o controle do tamanho da partícula foi adquirido segundo a quantidade de r_{ps} = precursor/surfactantes. Não foi observada nenhuma evidência de *cluster* de Gd e observamos o espectro de ESR com as mesmas características já observadas no sistema *bulk*: três linhas de ressonância, sendo essas linhas com origens bem controversas, das quais não sabemos se é de origem de um campo cristalino de combinações de simetria cúbica com tetragonal ou mesmo rômica ou mesmo de sítios de Gd³⁺ com simetrias mais baixas.

Abstract

Reduced dimensions systems present many potencial technological applications. There is great interest in the development of small scale devices as well as in the control and manipulation at the nanoscale and in study of finite size on physical properties.

The main goal of this work is the study of Electron Spin Resonance (ESR) in systems of reduced dimensions. The materials chosen for this study were thin films of GaAs, GaN doped with Mn (GaMnAs and GaMnN), amorphous silicon thin films doped with rare-earth a-Si:RE (RE = Y, Gd, Er and Lu) and nanoparticles (NPs) doped with magnetic impurities such as of rare earth and transition metal doped Ag:R (R = Er, Yb and Mn) and insulating NaYF₄:Gd. The purpose of this study is to explore the microscopic magnetic properties of these systems.

The results of the measurements in GaMnAs and GaMnN films indicated absence of long range ferromagnetism. the ESR results reveal no relationship between ESR linewidth (ΔH) and the Mn²⁺ concentration in this films. Instead, a broadening of the ESR ΔH was found as a function of the increasing in the crystallinity level of the films. Furthermore, for the films with higher level of crystallinity, a significant broadening of the ESR ΔH is observed as the temperature is decreased, suggesting the development of short-range magnetic correlations between the Mn²⁺ ions. Similar results were found for films GaMnN, except in the magnetization versus magnetic field experiments for GaMnN, which we could observe ferromagnetic loops in $T < 50$ K, in constrast of GaMnAs films where no ferromagnetic loop in $T = 2$ K was found for all measured films.

For the other group of films, a-Si, we studied the suppression effects in the density of dangling bonds species D^0 states as function concentration for different Rare-Earth (RE's) species. According to our data, the RE-doping reduces the ESR signal intensity of the D^0 states with an exponential dependence on the RE's concentrations.

Ag:R and NaYF₄:Gd NPs were prepared by chemical method. We observed a typical Lorentzian line-shape ESR lines for all studied dopants ($R = \text{Er}, \text{Yb}$ e Mn). The g-factor found for Er^{3+} , Yb^{3+} e Mn^{2+} in the nanoparticles is very close to g-value found in ground-states of these ions in insulating cubic systems, in contrast that what was found in metals, where it is observed a g-shift for the metallic system. Furthermore, it was not possible to observe the Korringa relaxation for the ESR lines of Er^{3+} , Yb^{3+} e Mn^{2+} in the NPs system typically observed in metals. Therefore, the results suggest that the exchange interaction (J_{fs}) between localized magnetic moments (ML) and conduction electrons (c-e) is absent in Ag:R NPs, indicating that the nature of this interaction needs to be reexamined at the nanoscale range.

For NaYF₄:Gd NPs, the particle control size was obtained by the amount of $r_{ps} = \text{precursor/surfactant}$. There was no evidence of Gd clusters in our results and we found the same characteristics observed in the bulk system: three resonance lines, with the controversies origins. It is still unknown the source of crystalline field of cubic symmetry with tetragonal combinations or orthorhombic or even Gd^{3+} sites with lower symmetries.

Capítulo 1

Introdução Geral

A tecnologia está relacionada com a aplicação de conhecimentos científicos à produção econômica (lucrativa) de serviços. Isso tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais, nos quais as propriedades possam ser controladas. Como exemplos recentes, podemos citar o desenvolvimento de nanotubos de carbono [1], fulerenos [2], filmes finos semicondutores [3] e metálicos [4], pequenas partículas metálicas [5], grafeno [6], entre outros. Nesse cenário, uma das principais classes de materiais de interesse estratégico são os materiais magnéticos, nos quais o nanomagnetismo é um tema que trata dos fenômenos magnéticos especialmente presentes em estruturas com dimensões reduzidas.

Além disso, se observarmos a evolução do crescimento dos computadores ao longo dos anos, segundo a Lei de Moore [7, 8, 9], notamos um crescimento exponencial dos números de transistores entre aproximadamente 1970 a 2005. Essa previsão gera duas questões relevantes relacionando ao aumento do número de transistores. A primeira diz respeito à quantidade de calor dissipada por unidade de área de um microprocessador. A segunda questão está relacionada ao tamanho do transistor, pois dependendo da previsão de Moore, é possível que 1bit chegue ao tamanho de um átomo em 2020 (por extrapolação) (figura 1.1).

Então, na escala atômica, uma possível solução para essas questões seria a possi-

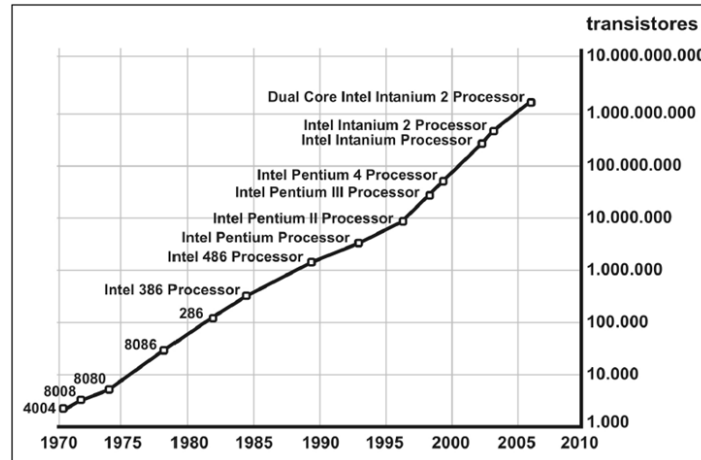


Figura 1.1: Lei de Moore. Crescimento exponencial do número de transistores de *chips* de computadores, dobrando a cada 2 anos, aproximadamente. Figura adaptada das referências [7, 8].

bilidade de explorar a natureza quântica dos elétrons. Ou seja, em vez de utilizarmos somente carga elétrica para processar informações, tais dispositivos poderiam utilizar também o momento magnético intrínseco do elétron, que é o *spin*, para processar as informações. A essa tecnologia chamamos de spintrônica [10].

O campo da nanociência está conectado a novos desafios tecnológicos e científicos, que começou com a descoberta do efeito da magnetoresistência gigante [11, 12] em 1988. Isso permitiu que os sistemas computacionais atuais fossem otimizados. Com o aumento do entendimento e controle dos fenômenos nanomagnéticos, várias importantes aplicações têm sido propostas, tais como a produção de ímãs permanentes ultra-fortes, sistemas de armazenamento de informações magnéticas com altíssima densidade, nano sensores biomagnéticos, eletrônica baseada no *spin* do elétron (spintrônica), etc [13].

Dentro deste cenário, nós estudamos as propriedades físicas de dois sistemas de tamanhos reduzidos: filmes finos e nanopartículas. De forma geral, os filmes finos de GaAs, GaN dopados com Mn (GaMnAs e GaMnN), filmes finos amorfos de silício dopados com terras-raras a-Si:RE (RE = Y, Gd, Er e Lu) e nanopartículas (NPs) dopadas com impurezas magnéticas de terras-raras e metal de transição em matrizes metálicas Ag:R (R = Er, Yb e Mn) e em isolantes NaYF₄:Gd foram caracterizados estrutu-

ral, morfológica e magneticamente através das técnicas de Difração de pó de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS), *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX), *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS), Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e Magnetização.

Esta tese está dividida em 6 capítulos. O capítulo 1 apresenta apenas aspectos gerais sobre os temas estudados neste trabalho. Cada material estudado contém uma pequena introdução para sua seção. No capítulo 2 abordamos os principais aspectos teóricos envolvidos para análises e interpretação dos resultados. Constitui também a fundamentação teórica da principal técnica, Ressonância Spin Eletrônico (ESR), utilizada na obtenção dos dados experimentais. No capítulo 3 descrevemos as principais técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, assim como detalhes da metodologia empregada nos experimentos. No capítulo 4 apresentamos os resultados e discutimos as interpretações físicas dos dados experimentais obtidos nos materiais em questão. O capítulo 5 resume os principais resultados obtidos nesse trabalho. Finalmente, no capítulo 6, apresentamos as perspectivas de trabalhos futuros originárias do conteúdo desta tese de doutorado.

1.1 Física dos sistemas de tamanhos reduzidos

De modo geral, a baixa dimensionalidade de sistemas magnéticos nanométricos devem ser entendidos considerando não só efeitos devido ao número reduzido de átomos que compõem cada entidade magnética (efeitos de tamanho finito [14, 15]), como também é relevante considerar a contribuição de efeitos de superfície, uma vez que, à medida que se reduz o tamanho de uma amostra, aumenta-se consideravelmente a quantidade relativa de átomos que compõe a superfície [16].

O efeito de tamanho finito surge em materiais nanométricos quando comprimentos característicos fundamentais são menores ou comparáveis, por exemplo, ao tamanho de domínio magnético, largura de parede de domínio magnético, comprimento de interação

de troca, comprimento de difusão de *spin* eletrônico, tamanho crítico superparamagnético, livre caminho médio eletrônico, etc [17], dando origem aos efeitos de tamanhos finitos. Já efeitos de superfície se originam da quebra de simetria translacional na fronteira da entidade magnética, do elevado número relativo de átomos que compõe a superfície da amostra, da redução do número de coordenação dos átomos da superfície, etc [18].

1.1.1 Filmes finos

Atualmente, sistemas de filmes finos magnéticos de dimensões reduzidas são muito estudados devido suas aplicações tecnológicas, por exemplo, na utilização em sistemas de discos rígidos de computadores e em cabeças de leitura e gravação de informações. Dentre as técnicas empregadas na preparação de filmes finos podemos citar *Sputtering*, *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), eletrodeposição, etc [19, 20, 21].

Em particular, filmes finos de GaAs e GaN dopados com Mn têm atraído a comunidade científica devido a possibilidade de se utilizar o grau de liberdade de *spin*, além do transporte de carga, para se transmitir informação em dispositivos eletrônicos. Este novo campo da eletrônica que pretende fazer uso do grau de liberdade de *spin* do elétron recebe o nome de spintrônica, ou eletrônica do *spin* [22, 23, 24]. Recentemente, semicondutores dopados com íons magnéticos (ou Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)) tornaram-se tópico de intensa investigação científica, tanto pelo seu potencial de aplicação tecnológica, quanto pela complexidade e não convencionalidade de suas propriedades físicas. [25].

Dentre os mais variados DMS, os filmes de GaAs e GaN dopados com Mn tornaram-se uns dos compostos mais importantes e estudados dentro desta classe de materiais após um ordenamento ferromagnético (com temperatura de ordem que pode chegar a $T_C \sim 110$ K (ver figura 1.2)) ser descoberto em filmes cristalinos de boa qualidade com concentração de Mn da ordem de alguns % [23] através da técnica de crescimento Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [25],[23].

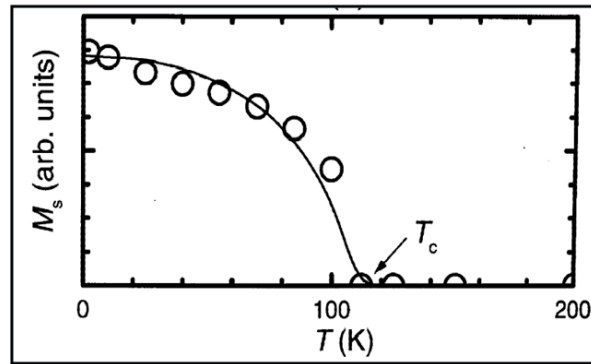


Figura 1.2: Magnetização de saturação em função da temperatura para filme de GaMnAs crescidos por MBE. [25]

Segundo a previsão teórica de Dietl [24], é possível obter materiais com temperatura de transição ferromagnética ambiente, como o GaN e ZnO dopados com impurezas magnéticas (ver figura 1.3). Essa teoria considera que o comportamento ferromagnético nesses materiais é mediado por buracos e é do tipo RKKY, onde o *spin* do momento local do elétron *d* polariza um portador e esse leva informação para outro *spin* localizado, acoplando-os ferromagneticamente [24].

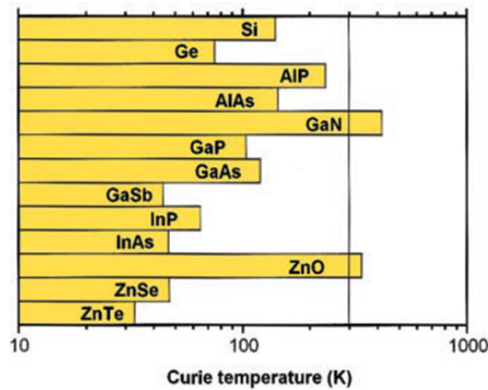


Figura 1.3: Segundo a previsão teórica de Dietl, é possível ter materiais com T_C ambiente [24].

A maioria dos trabalhos apontam para essa teoria, porém alguns trabalhos interpretam o ferromagnetismo como um mecanismo de dupla-troca ou mesmo de supertroca [26], por exemplo. Além disso, ainda não entendemos por completo os mecanismos microscópicos que levam ao surgimento do ferromagnetismo em semicondutores magné-

ticos. Por isso é importante fazer o estudo microscópico nesses materiais, por exemplo, através da técnica de ESR [27, 28, 29].

Com o intuito de entender os mecanismos microscópicos que permitem estabelecer ordem de longo alcance em um sistema de *spins* diluídos, uma gigantesca séries de trabalhos experimentais e teóricos têm sido realizadas nestes sistemas sem que um completo entendimento de suas propriedades magnéticas tenha sido alcançado [25, 30, 31, 32, 33, 34, 35].

Existe, no entanto, um razoável consenso de que a ocorrência desse ferromagnetismo deve ser mediada por portadores de carga (muito provavelmente, buracos) introduzidos pela dopagem com Mn. Porém, há bastante controvérsia quanto ao grau de localização destes portadores e quanto aos detalhes da interação microscópicas que ocorrem entre tais portadores de carga e o *spin 3d* do Mn. Um cenário utilizado com sucesso para interpretar resultados de resistividade e magnetoabsorção [25, 30] propõe que a dopagem com Mn cria buracos na banda de valência do GaAs ou GaN que atuam como *spins* localizados os quais podem acoplar-se com os *spins* do Mn via uma interação de troca J_{p-d} e possibilitar o aparecimento de uma ordem ferromagnética de longo alcance dos *spins* do Mn através de um acoplamento tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [30].

Por outro lado, a idéia de que os buracos permaneçam localizados na banda de valência não perturbada do GaAs é inconsistente com resultados de espectroscopia de infravermelho e apresenta contrastes com outros modelos que utilizam a existência de uma banda de impurezas bem definida próxima ao nível de Fermi [33, 34].

Ainda anteriormente aos trabalhos acima, antes mesmo da descoberta de ferromagnetismo com $T_C \sim 110$ K em filmes de GaAs:Mn, diversos estudos foram realizados utilizando a técnica de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) a fim de determinar o estado de valência do íon de Mn dopante no GaAs. A maioria deles concorda com a presença de um estado de valência Mn^{2+} ($S=5/2$) $g \sim 2,00$ [34, 35], embora alguns trabalhos revelaram também a existência de um Mn aceitador no estado neutro Mn^0 ($3d^5$ +buraco) com spin efetivo $S = 1$ e fator- g efetivo de 2,77 [32]. Estudos detalhados

de ESR, recentemente, realizados em filmes de GaAs: Mn em função da concentração de Mn [34] revelaram uma evolução do espectro de ESR, partindo de uma linha de $g \sim 2$ com estruturas fina e hiperfina bem resolvidas indubitavelmente proveniente de Mn^{2+} ($S=5/2$), passando para uma linha única, isotrópica na amostras ferromagnéticas e por fim, chegando a uma estrutura de linhas complicada atribuída a um conjunto de ressonâncias ferrimagnéticas acompanhadas de ressonância de ondas de *spin* [32].

Na figura 1.4 temos um exemplo de medidas de ressonância realizada tanto para o *bulk* como para um policristal com a mesma concentração de impureza de Mn a baixas temperaturas. Foi observada no *bulk* (neste caso um monocristal) a estrutura hiperfina, devido a interação dos momentos nucleares com o eletrônico, resolvida para o caso de Mn^{2+} ($S=5/2$ e $L=0$). No policristal foram observadas uma única linha em $H \sim 3500$ G que equivale a $g \sim 2$, devido a média dessas linhas que estavam resolvidas no monocristal [36].

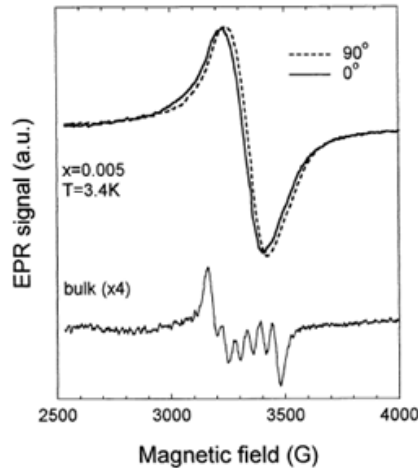


Figura 1.4: Espectro de ESR para filmes finos mono e policristalinos, onde é observada a estrutura hiperfina resolvida para o *bulk* (*monocristal*) [36].

No entanto, nenhum destes trabalhos anteriores foi focalizado em estudar detalhes da dependência dos espectros de ESR do Mn^{2+} ($S=5/2$), com a temperatura e campo magnético (diferentes frequências de microondas), ou em função da concentração do Mn na amostras, a fim de colher mais informações sobre a evolução das interações magnéticas microscópicas envolvendo os íons de Mn nestes compostos.

É importante notar que a técnica de ESR, que foi pouco explorada no meio científico para esses materiais, pode ser usada como uma sonda local para estudar microscopicamente a impureza magnética nesses materiais, assim como sua matriz hospedeira. Estudamos os materiais, GaMnAs e GaMnN, especialmente, através da técnica local ESR e também utilizamos técnicas macroscópicas como o MPMS-SQUID *Superconducting Quantum Interference Device*®(SQUID) que pode variar o campo magnético de (± 7 T) da *Quantum Design*, realizando medidas de magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura.

Já os compostos baseados em silício amorfo (a-Si) e suas ligas são de fundamental importância para desenvolver dispositivos para aplicações na tecnologia fotônica, como fontes de luz e armazenamento de dados espectrais [37, 38]. Estes compostos representam uma forma conveniente e relativamente fáceis de produzir materiais com diferentes composições atômicas e propriedades físicas.

Materiais baseados em terras-raras (RE's) geralmente têm a configuração eletrônica mais externa da terra-rara (RE) e esta tem um papel decisivo na determinação de suas propriedades. As RE's são conhecidas por serem altamente eletropositivas e, predominantemente, trivalente, RE^{3+} [39], ou seja, ela perde os elétrons externos, na sua maioria da camada $6s^2$ ($4d$ e $5s^2$ no caso do Y, $5d$ e $6s^2$ nos casos do La, Gd e Lu). Esse fato torna a camada de valência interna $4f$ especial, pois é a sua configuração eletrônica que governará as propriedades óticas e magnéticas desse material. Grande parte do interesse atual em estudar compostos de silício amorfo dopado com terra-rara (a-Si:RE) surge de seu potencial para combinar algumas das características únicas dos íons de RE^{3+} com as propriedades elétricas da matriz semicondutora [40].

Assim, acreditamos que um estudo envolvendo os efeitos associados com as interações entre os RE's e ligações pendentes (*dangling bonds*) possam ser de interesse para compreender as propriedades magnéticas de a-Si: RE. Neste trabalho, relatamos experimentos de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e de espalhamento *Raman* em filmes de a-Si dopados com diferentes RE (a-Si: RE = Y, Gd, Er e Lu) e concentrações para explorar os efeitos estruturais e eletrônicas devido a dopagem de RE's, estudando

a interação das RE's com a densidade de ligações pendentes neutras (D^0) presentes nos filmes de a-Si:RE.

1.1.2 Nanopartículas (NPs) magnéticas

Os sistemas magnéticos nanoscópicos estão formados por partículas ou aglomerados das mesmas que apresentam pelo menos numa de suas dimensões um tamanho característico da ordem dos nanômetros (10^{-9} m). É possível encontrar sistemas nos quais as partículas nanométricas acham-se embebidas em sólidos (também conhecidos como sólidos granulares), ou líquidas (colóides e ferrofluidos). As partículas nanométricas podem ser preparadas por diversos métodos, por exemplo, redução química, deposição da fase de vapor, *sputtering*, moagem e liga mecânica [41, 42, 43]. A nanoestrutura final pode ser sintonizada ou otimizada por tratamentos térmicos após fabricação tanto em fornos convencionais como por aquecimento Joule (gerado por uma corrente elétrica) [44, 45].

Os sistemas nanoestruturados apresentam uma grande variedade de propriedades físicas interessantes que, junto a sua relevância tecnológica, fazem dos mesmos um conjunto único para estudar uma diversidade de propriedades e fenômenos na física do estado sólido, por exemplo, o Superparamagnetismo [46, 47], a cinética de nucleação e crescimento [48] e no comportamento tipo *Spin-Glass* [49] a competição entre diferentes energias magnéticas [50, 51]. No caso especial de sistemas de nanopartículas metálicas preparadas por método químico com espécies magnéticas diluídas de metais de transição e terras-raras [52], os comprimentos característicos de correlação eletrônica podem ser da ordem do tamanho das partículas, modificando mecanismos intrínsecos do sistema, tais como a relaxação magnética e eletrônica, “quantum size effects” (estados discretos eletrônicos), etc. Estas modificações poderão vir a ser comparadas com as características já reportadas em sistemas massivos (*bulk*) das espécies magnéticas diluídas [53, 54, 55, 56].

De modo geral o estudo de superfície, de efeitos de tamanho finito e de defeitos

estruturais em nanopartículas (NPs) é atualmente um assunto de grande interesse na nanociência tanto do ponto de vista experimental como teórico. Apesar do grande número de trabalhos nessa área, há muitas questões em aberto ainda no que se refere à superfície e a efeitos de tamanho finito, no nosso caso particular em nanopartículas metálicas de Ag:R (R = Er, Yb e Mn) que são muito exploradas do ponto de vista das propriedades óticas, mas pouco exploradas do ponto de vista magnético, que será o foco deste trabalho.

Há também um aumento da pesquisa do ponto de vista de aplicações [57, 58], pois a dopagem com Er^{3+} tem mostrado um grande interesse no campo dos materiais fotônicos, no qual foi observado uma melhoria notável na intensidade da fotoluminescência do Er^{3+} [59]. Ag e Au dopados com terras-raras e metais de transição foram intensamente estudados na década de 70 e 80 [60, 61, 62, 63, 64] e, resumidamente, todos os trabalhos levam a uma interação de troca entre os momentos localizados (d ou f) e os elétrons de condução, o que não aconteceu para o nosso sistema na escala nanométrica.

Outro material estudado foi o NaYF_4 dopados com terras-raras Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} que apresentam muitas aplicações tecnológicas em dispositivos ópticos com exibição de cor e como fontes luminosas, como em painéis eletrônicos. Uma propriedade interessante nesses materiais é a capacidade de apresentar o fenômeno conhecido como *Up-conversion*. O *Up-conversion* ou conversão ascendente de luz é uma característica que cristais, vidros e fibras dopados com íons de terras-raras podem apresentar [65, 66].

Cristais e vidros quando dopados, por exemplo, com Er^{3+} e bombeados com luz vermelha ou infravermelha emitem luz verde, ou seja, um cristal é bombeado com luz de maior comprimento de onda e emite luz com comprimento de onda menor. Além disso, outras terras-raras também poderiam apresentar propriedades de *Up-conversion*, por exemplo, o Gd que é um potencial candidato, porém para todos os outros materiais, inclusive o Gd, a absorção ótica é fortemente dependente da matriz na qual a terra-rara está hospedada. Isto nos motivou a estudar o campo cristalino do Gd nessa matriz isolante de NaYF_4 [67, 68]. Além disso, as propriedades magnéticas desses materiais foram pouco exploradas na escala nanométrica, principalmente do ponto de vista

microscópico.

Do ponto de vista de ESR os trabalhos foram baseados em Gd^{3+} em matrizes policristalinas ou tipo vidros, por exemplo, soda sílica [69]. Há controversas quanto à origem das linhas de ESR já observadas, conforme a figura 1.5.

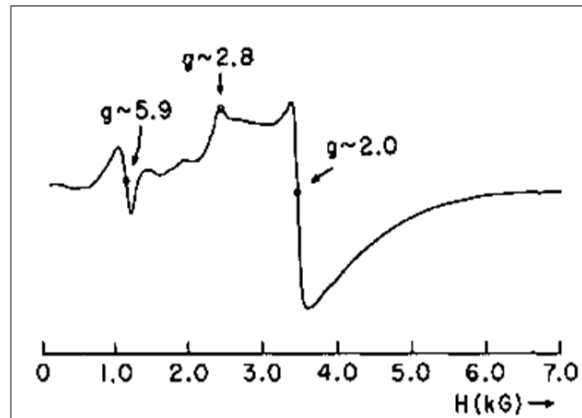


Figura 1.5: Espectro de ESR para *bulk* de NaYF_4Gd .

Nos trabalhos já publicados as linha $g \sim 6$ e $g \sim 2,8$ sempre surgem juntas [69, 70, 71]. Essas linhas podem ter origem a diferentes campos cristalinos como cúbico ou rômboico ou mesmo um campo cristalino de combinação de simetria cúbica e tetragonal, já a linha em $g \sim 2$, pode estar associado a *clusters* ou íons isolados de Gd^{3+} [72, 73, 74, 75], sendo todos eles observados em amostras *bulk*. No nosso trabalho, partimos da síntese de NaYF_4 dopados com Gd, mas em sistema de nanopartículas.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Foram observados nesse trabalho, predominantemente, dois comportamentos magnéticos: paramagnetismo e ferromagnetismo. Esses comportamentos foram estudados, basicamente, através das técnicas de Magnetização e de Ressonância de Spin Eletrônico. Logo, alguns aspectos essenciais para desenvolvimento da análise e da interpretação dos resultados desta tese estão descritos, resumidamente, nesta seção. As principais propriedades magnéticas da matéria serão apresentadas inicialmente. Em seguida será apresentada a fenomenologia de ESR que é a principal técnica experimental envolvida neste trabalho, sendo complementada com ESR em metais. Por fim, finalizaremos a seção, discutindo sobre o efeito de campo cristalino e semicondutores amorfos no nosso sistema específico.

2.1 Propriedades magnéticas da matéria

No sistema atômico, os elétrons apresentam momento angular associado ao seu movimento orbital em torno do núcleo, resultando num momento de dipolo magnético associado ao movimento dessa carga. Os elétrons também apresentam um momento angular intrínseco, o *spin*, que podemos associar um momento de dipolo magnético de *spin*.

Assim, os materiais podem responder de modos distintos à presença de um campo

magnético. Tais comportamentos dependem das configurações eletrônicas dos átomos presentes no material. Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados, isto é, naqueles materiais onde a camada eletrônica é completa, mas há casos em que o cancelamento não é completo, levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo, isso acontece em átomos com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si. Caso interajam, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos magnéticos [76].

Na presença do campo externo (\vec{H}), tanto os dipolos permanentes quanto os induzidos reagirão de forma a produzir um campo magnético de indução (\vec{B}) próprio que modificará o original. O campo magnético externo e momento dipolar magnético se relacionam da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

onde M é chamada magnetização. De uma maneira geral, o estado magnético de um material pode ser descrito de acordo com a presença de um campo magnético externo como:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.2)$$

onde χ a susceptibilidade magnética (característica do material). A susceptibilidade magnética pode ser definida por $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \partial M / \partial H$. E, a partir da equação 2.2 podemos escrever a equação 2.1 da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \quad (2.3)$$

Logo, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade podemos inferir como um sistema reage a um campo magnético aplicado, sendo que em geral, é função de H e da temperatura.

Vale lembrar que todos os materiais possuem uma componente diamagnética, uma vez que, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa (ver figura 2.1), sendo que, de uma forma geral, essa susceptibilidade é independente da temperatura. De uma forma simplificada, a existência de correntes elétricas microscópicas numa substância, embora esta seja globalmente neutra aliada à Lei de Lenz, explica a ocorrência do diamagnetismo. Essa contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} emu/cm³. A susceptibilidade diamagnética é dada pela expressão [77]:

$$\chi_D = -\frac{\mu_0 N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.4)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor médio quadrático do raio da órbita atômica e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade magnética no vácuo, N_A é o número de Avogadro, z é o número atômico, e é carga fundamental e m é a massa do elétron.

2.1.1 Paramagnetismo

Existem substâncias que sob campo magnético nulo não apresentam magnetização espontânea, mas que se magnetizam no mesmo sentido do campo magnético externo aplicado. Esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e são chamados de paramagnéticos. O paramagnetismo só pode ser explicado se considerarmos a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes, associados com o *spin* e com o momento orbital dos elétrons. Esses momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória pela agitação térmica, causando diminuição da susceptibilidade magnética. Esse paramagnetismo, relacionado aos íons com elétrons desemparelhados, é descrito pela lei de Curie [78].

A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética χ varia inversamente com

a temperatura T ,

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.5)$$

onde C é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim, χ_p diminui com o aumento da temperatura, segundo observamos na figura 2.1.

Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \quad (2.6)$$

onde N é o número de elementos magnéticos em um volume V ; μ_B o magneton de Bohr; k_B a constante de Boltzmann; e p , o “número efetivo de magneton de Bohr”, o qual por sua vez é dado por:

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

onde J é o momento angular total do elemento magnético [79, 78].

O termo g_J é conhecido como fator g de Landé, dado pela expressão:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right], \quad (2.8)$$

onde S é o *spin* e L o momento angular orbital.

Paramagnetismo de Pauli

Os elétrons de condução também possuem *spin* e, portanto, um momento magnético intrínseco (de $1\mu_B$). Seria de se esperar que os elétrons de condução fossem responsáveis por uma contribuição paramagnética para magnetização do metal. Na prática, porém, observa-se que a magnetização da maioria dos metais não-ferromagnéticos é independente da temperatura. Pauli mostrou que a aplicação da distribuição de Fermi-Dirac (para mais detalhes [79]) levava a um resultado compatível com os dados experimentais.

Essa magnetização dos elétrons de condução é dada por:

$$M = \frac{N\mu_B^2}{K_B T_F} H \quad (2.9)$$

onde T_F é a temperatura de Fermi e H é campo magnético aplicado.

Entretanto, há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Isso pode acontecer, por exemplo, quando há interações magnéticas entre íons paramagnéticos. Como uma aproximação, o comportamento é representado por uma pequena modificação da Lei de Curie, nesse caso é a Lei de Curie-Weiss [77], descrita resumidamente na próxima seção.

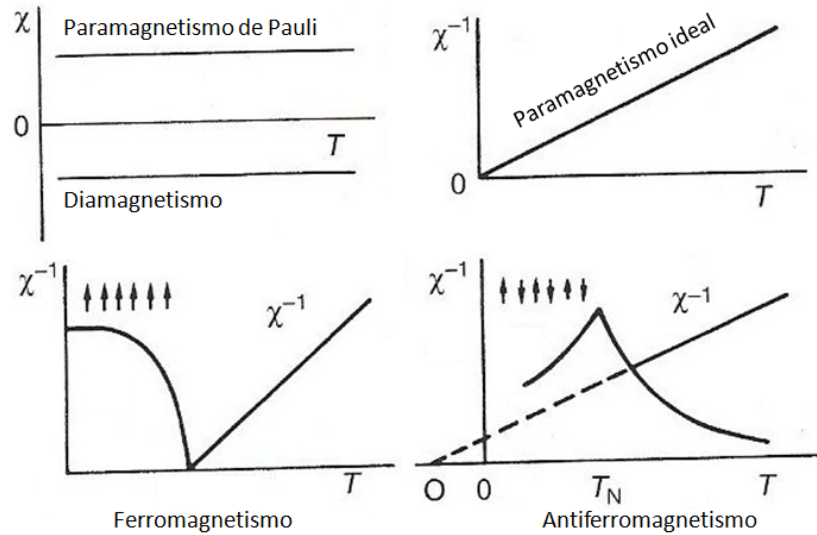


Figura 2.1: Esquema da dependência da susceptibilidade em função da temperatura (χ^{-1} e χ para materiais com diferentes tipos de magnetismos [80].

2.1.2 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Essa teoria simples de paramagnetismo, resumida na seção anterior, assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso de metais, não interagem entre si. Existem casos, porém, em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes, como no caso dos materiais ferromagnéticos, que mantêm uma magnetização não nula a campo zero devido

ao fato de a orientação dos momentos permanecerem paralela apesar da tendência ao arranjo aleatório resultado da agitação térmica. Esta magnetização espontânea diminui com o aumento da temperatura até um ponto (T_C) em que se anula e o material torna-se paramagnético.

Outro caso interessante corresponde ao antiferromagnetismo, onde abaixo de uma temperatura característica conhecida como temperatura de Néel (T_N), os *spins* se alinham antiparalelamente, de tal forma que magnetização líquida a campo zero é nula. Também neste caso sistema de spins possui uma transição de fase numa temperatura característica acima da qual o sistema se torna paramagnético.

Quando um material é formado por mais de um íon magnético e esses íons se orientam antiparalelamente, esse material pode apresentar uma magnetização não nula se os átomos possuírem momentos magnéticos diferentes. Esses materiais são chamados de ferrimagnéticos. Geralmente, se constitui como razoável aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo e antiferromagnetismo a teoria de campo médio (TCM), desenvolvida por P. Weiss, principalmente no tratamento das propriedades de sistemas onde os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distâncias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Todavia, quando correlações de curto alcance são importantes (dimensionalidade passando para duas ou uma), ou quando se está próximo à temperatura de ordenamento magnético, a TCM já começa a falhar [80, 79].

A idéia principal da TCM é assumir a existência de um campo molecular agindo no cristal, que é proporcional à magnetização do material:

$$H_m = \lambda M \quad (2.10)$$

Com esse campo interno somado ao campo externo aplicado, temos:

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.11)$$

onde $\chi_p = C/T$ e λ é uma constante de proporcionalidade independente da temperatura.

Assim, encontramos:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (2.12)$$

A partir da lei de Curie obtemos a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{cw}} \quad (2.13)$$

onde $\theta_{cw} = \lambda C$. A partir de θ_{cw} é possível determinar a interação de troca J através da equação:

$$\theta_{wc} = \lambda C = 2zJC \quad (2.14)$$

onde z é número de coordenação (mais detalhes em [80]). Quando:

- $\theta_{wc} > 0$: temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ e χ^{-1} em função da temperatura para a direita;
- $\theta_{wc} < 0$: temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico χ e χ^{-1} em função da temperatura para esquerda;

O valor θ_{cw} é obtido empiricamente do gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura (ver figura 2.1). A intersecção da reta com o eixo das abscissas não é exatamente na origem, como no paramagnetismo, mas sim em θ_{cw} . Seu valor é melhor avaliado quando $T > \theta_{cw}$, dado que a curvatura de χ^{-1} usualmente se torna aparente em baixos valores de T .

Este desvio de comportamento provém basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino) e ainda, principalmente, devido às interações de troca entre os íons magnéticos. Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma.

2.2 Interações magnéticas

A teoria do campo cristalino descreve como os ligantes atraem alguns dos elétrons do orbital d e os dividem em grupos de mais alta e mais baixa energia. A separação do campo cristalino depende do número de elétrons no orbital d , do estado de oxidação do metal e da disposição dos ligantes ao redor do íon metálico. O elemento Mn, por exemplo, possui elétrons que orbitam a camada d e possui degenerescências 5: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que são divididas em 2 grupos, e_g e t_{2g} , segundo a figura 2.2. Os orbitais t_{2g} são aqueles que possuem seus lóbulos nos planos coordenados mas fora dos eixos cartesianos (x , y e z) e são em número de três, já os outros dois orbitais, denominados e_g são aqueles que apresentam seus lóbulos sobre os eixos cartesianos [76]. E esses elétrons, e_g ou t_{2g} , são responsáveis pela interação de troca, por exemplo, nos DMS's.

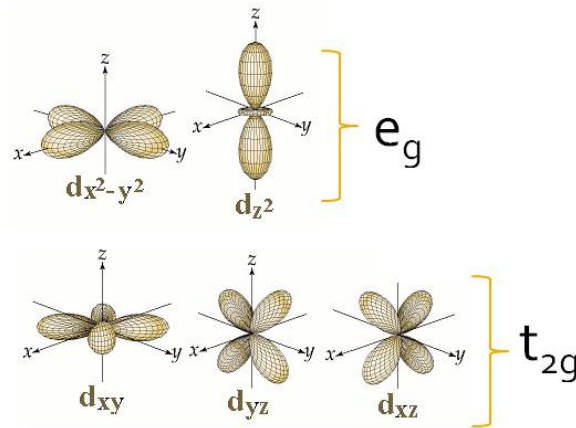


Figura 2.2: Distribuição do angular dos orbitais “d”. Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} são agrupados no nível e_g e os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são agrupados no nível t_{2g} .

Na presença do campo cristalino, estes orbitais se desdobram em dois níveis, pois os elétrons d experimentam uma repulsão devido aos ânions que estão próximos. O efeito do campo cristalino pode agir de diferentes maneiras dependendo do tipo da simetria em que a impureza magnética é incorporada, conforme a figura 2.3.

Por exemplo, no caso do GaMnAs (um dos materiais que estudamos nesse trabalho), temos uma simetria tetraédrica em torno do íon de Mn, logo os orbitais com simetrias

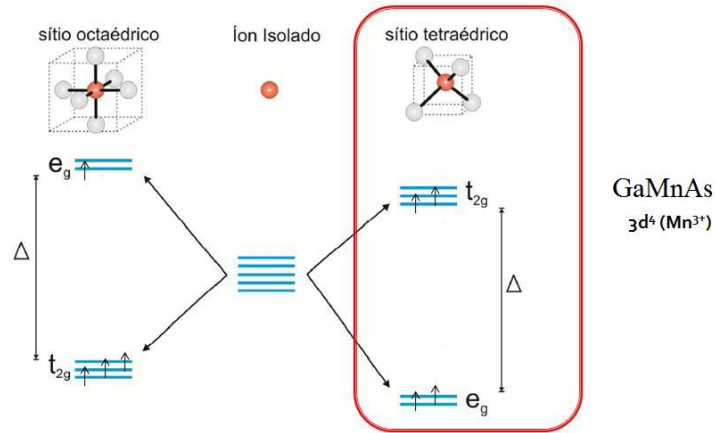


Figura 2.3: Efeito do campo cristalino sob simetria octaédrica (esquerda) e tetraédrica (direita). No caso do GaMnAs, temos uma simetria tetraédrica em torno do íon Mn^{3+} ($3d^4$), e o nível t_{2g} apresenta o estado de maior energia, possuindo 2 elétrons nesse estado para configuração *High Spin* com os orbitais preenchidos segundo a primeira regra de Hund. No caso da simetria octaédrica os níveis são invertidos.

t_{2g} são os que possuem maior componente nas direções das ligações químicas da rede, por este motivo, nestes sítios, os orbitais t_{2g} apresentam maior interação com a rede, e portanto, possuem maior energia que os orbitais e_g . Na figura 2.3 temos um exemplo para o estado de oxidação de Mn^{3+} ($3d^4$) preenchidos na configuração *High-Spin* seguindo a primeira regra de Hund [78, 79] para uma simetria tetraédrica. No caso octaédrico, a situação se inverte, e os orbitais e_g são os que mais interagem com a rede. Então no nosso caso, os elétrons dos orbitais t_{2g} serão os elétrons que participarão da interação de troca.

Assim, nesse capítulo serão apresentadas, resumidamente, algumas interações que poderiam estar envolvidas nesse material. Essas interações são: as Interações de Troca Direta, Super Troca, Dupla Troca e Troca mediada por portadores, particularmente, utilizando o modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).

2.2.1 Interação Magnética Dipolar

Antes de iniciarmos com as interações de trocas magnéticas, é importante nos perguntarmos, de um modo geral, qual seria outra interação pela ordem magnética. Como

aproximação, podemos considerar a interação dipolar magnética entre dois momentos magnéticos dipolares representados por \vec{m}_1 e \vec{m}_2 que estão separados por uma distância \vec{r} . A energia entre os dois momentos magnéticos dipolares é dada pela equação (2.15), abaixo:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.15)$$

Podemos estimar o valor da energia entre os dois momentos magnéticos dipolares, considerando $m_1 \approx m_2 \approx 1 \mu_B$ separados por uma distância $r \approx 1 \text{ \AA}$. Fazendo essa aproximação chegamos a uma energia de aproximadamente 0,1 meV. Já a energia eletrostática é cerca de 0,1 eV que é cerca de 3 ordens de grandeza maior que a energia devido a interação dipolar magnética. Isso sugere que o mecanismo responsável pelo ordenamento magnético é a interação de troca. A interação de troca origina-se de um termo quântico de troca da interação de Coulomb entre os elétrons (camada incompleta) dos íons vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli. [76, 81].

2.2.2 Interação de Troca Direta

A interação de Troca Direta (*Direct Exchange*) pode ser descrita como uma interação entre os *spins* localizados no mesmo íon ou entre os momentos magnéticos de íons adjacentes. E, de maneira geral a interação de troca pode ser descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg, equação (2.16), onde a constante $J_{ii'}$ é a integral de troca, \vec{S}_i é momento magnético do íon i e $\vec{S}_{i'}$ é o momento magnético do íon i' .

$$H = - \sum_{ii'} J_{ii'} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} \quad (2.16)$$

Esse tipo de interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética. Quando se tratar de *spins* dos elétrons pertencentes ao mesmo íon a interação será antiferromagnética e $J_{ii'}$ será negativo. E quando se tratar de *spins* de elétrons pertencentes a íons adjacentes a interação será ferromagnética e $J_{ii'}$ será positivo.

2.2.3 Interação de Super Troca (*Superexchange*)

Outra interação magnética é a interação de Super Troca (*Superexchange*) que é uma interação indireta entre os momentos magnéticos de dois íons magnéticos não adjacentes, sendo essa interação mediada por um íon não magnético [82]. De forma esquemática podemos considerar 2 íons magnéticos representados pelo orbital d intermediado pelo orbital p , como podemos observar na figura 2.4.

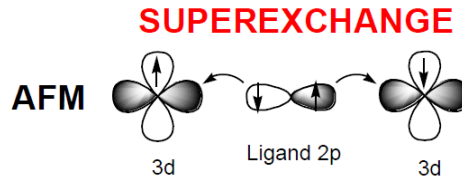


Figura 2.4: Esquema da interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p .

Essa interação de troca indireta depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos. Essas dependências são estabelecidas pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson.

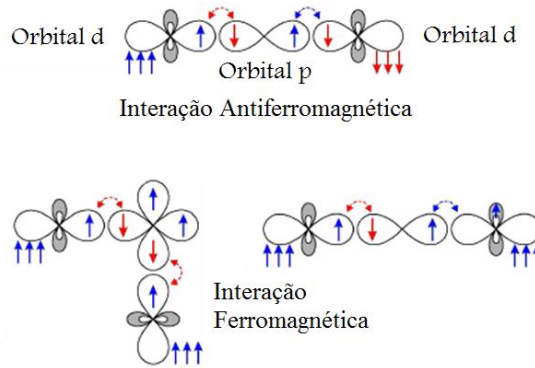


Figura 2.5: Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p .

Na figura 2.5 temos um esquema dessas interações entre os elétrons d mediados pelo íon de orbital p não magnético. A parte sombreada se refere aos orbitais $d_{x^2-y^2}$,

d_{z^2} representa o orbital do íon de Mn^{3+} que é intermediado pelo orbital p_z do íon A. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons t_{2g} . Então, de acordo com a ocupação dos elétrons e o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser do tipo antiferromagnético ou ferromagnético.

Caso o ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos seja de 180° como mostrado na figura, é energeticamente favorável que os *spins* se acoplem antiferromagneticamente. Nessa figura temos Mn que tem os elétrons das camadas semi preenchidas d intermediado por um ânion, Arsênio, da camada p fazendo um ângulo de 180° . Por outro lado, caso os orbitais semi-preenchidos se ligam perpendicularmente, torna-se favorável energeticamente que os *spins* se acoplem ferromagneticamente. Então pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, temos:

1. A interação entre os orbitais semi preenchidos formando um ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnético; Este caso pode ser ilustrado na figura 2.5, onde cada íon Mn possui um elétron d_{z^2} . Então, vemos que a interação desses elétrons com os elétrons do oxigênio leva ao acoplamento antiferromagnético entre seus *spins*. Já na interação destes elétrons com os elétrons t_{2g} que se encontram no mesmo átomo o acoplamento é ferromagnético, segundo a regra de Hund [78, 79]. E o acoplamento magnético entre os dois íons é do tipo antiferromagnético.
2. A interação entre os orbitais semi preenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética; Nesse caso, como mostra na figura, a superposição ocorre entre o orbital p_z e o íon de Mn da esquerda e entre o orbital p_y e o íon de Mn de baixo. Nesse caso, a configuração mais favorável energeticamente será aquela em que os *spins* dos íons magnéticos estarão paralelos, ou seja, acoplamento ferromagnético.
3. Quando a interação de troca é devida a superposição entre os orbitais ocupados e vazios, a interação é ferromagnética. Nesse caso, como mostra a figura, a diferença do primeiro caso é que a ligação entre o íon magnético e o íon A é diferente nos íons da esquerda e da direita. No íon da direita, o orbital d_{z^2} está desocupado

e então o elétron do orbital p pode transitar para o íon de Mn. Os elétrons do ânion A possuem *spins* antiparalelos e, além disso, os elétrons de um mesmo íon de Mn tendem a se acoplar com *spins* paralelos, de acordo com a primeira regra de Hund. Assim, a interação entre os íons magnéticos nesse sistema será ferromagnética [83].

2.2.4 Interação de Dupla Troca (*Double Exchange*)

É possível, também, ocorrer ordenamento ferromagnético por Dupla Troca (*Double Exchange*) quando o íon magnético apresenta valência mista. Nesse caso, conforme a figura esquemática, 2.6, de uma forma geral, os 2 elétrons t_{2g} da camada de valência do Mn^{3+} estão, de acordo com a regra de Hund, acoplados com a mesma configuração de *spin*.

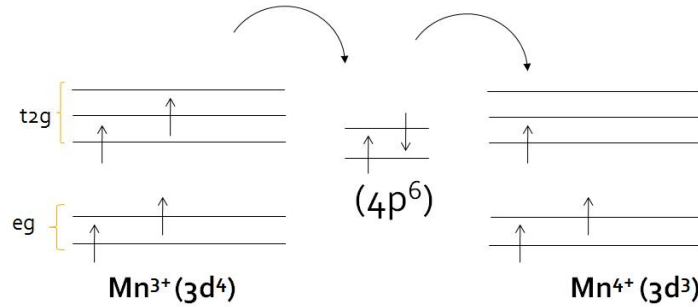


Figura 2.6: Esquema da interação de Dupla Troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon não magnético.

No caso do íon Mn^{4+} , dois elétrons estão nos orbitais e_g e 1 elétron está no orbital de mais alta energia t_{2g} , todos com a mesma configuração de *spin*. Sendo assim, o mecanismo de dupla troca consiste na oscilação do elétron itinerante t_{2g} do íon Mn^{3+} para o íon Mn^{4+} por intermédio do ânion A de orbital p que se encontra entre eles. Ou seja, o ânion A recebe um elétron do íon Mn^{3+} e cede um elétron ao íon Mn^{4+} , daí a denominação dupla troca. Mas, essa oscilação só ocorre se os dois íons de Mn estiverem acoplados ferromagneticamente, pois o *spin* do elétron t_{2g} não muda quando salta de um íon para outro íon, por isso essa interação favorece o ordenamento ferromagnético

[84]. E como essa interação acontece devido à mobilidade dos elétrons t_{2g} , isso poderia explicar o aumento da condutividade no composto também.

Mas, o mecanismo de Dupla Troca aplicado aos DMS's compreende os casos em que as bandas formadas pelos estados d da impureza magnética estão semi preenchidas, ou seja, com nível de Fermi passando pelo interior do *gap*, conforme a figura 2.7.

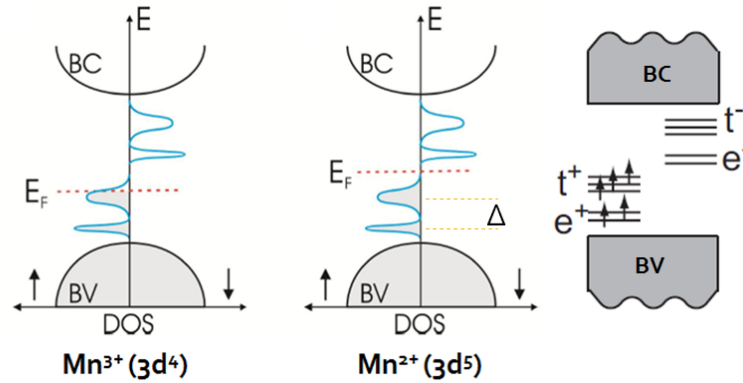


Figura 2.7: Esquema da interação de Dupla Troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon não magnético. Figura adaptada. (Ver original: Tese de Doutorado do Leite, D.M, Unesp, Bauru-SP, 2011)

Essa figura ilustra o diagrama de energias e a respectiva Densidade de Estados (DOS) eletrônicos esperado para o estado ferromagnético de um DMS $3d^4$ (Mn^{3+}) e de um DMS $3d^5$ (Mn^{2+}) em um simetria tetraédrica. Δ representa a separação em energia entre os estados t_{2g} e e_g , ou seja, representa o efeito do campo cristalino e E_F representa a Energia de Fermi. Esta situação gera um estado no interior do *gap*, através do qual os elétrons têm liberdade para saltar entre os estados d dos íons de impurezas pelo material, permitindo assim a dupla troca explicada anteriormente. É importante comentar, que essa característica dos estados d , ou de pelo menos parte deles, serem localizados no interior do *gap* do semicondutor é o que dá condições para as interações magnéticas em um DMS de forma geral. Voltando no caso da dupla troca entre os estados $3d^4$ (Mn^{3+}) e $3d^3$ (Mn^{4+}), como visto anteriormente, é uma interação essencialmente ferromagnética, porém não ocorre para DMS's com impurezas de estados d com ocupações fixas d^2 , d^5 e d^7 , pois nesses casos, segundo esse modelo, o nível de Fermi não se localiza no estado

d da impureza, não permitindo um elétron ter mobilidade para realizar a dupla troca, como acontece, para ocupações d^4 , onde a energia de Fermi se localiza no estado d , criado no *gap* do semiconductor [85].

2.2.5 Interação Mediada por portadores (RKKY)

Uma forma de entender a origem do magnetismo pode ser pela interação de troca indireta entre os *spins* localizados mediados por um portador livre. De acordo com o modelo, os *spins* da camada incompleta d dos metais de transição estão fortemente acoplados com os *spins* dos elétrons s da banda de condução e este acoplamento tende a alinhar paralelamente, ou seja, ferromagneticamente, os *spins* da camada d incompleta [86], segundo a figura 2.8. Mas, esse modelo considera uma polarização uniforme dos elétrons de condução, o que é um pouco longe da realidade, pois é esperado que à medida que o momento magnético do elétron de condução se afaste do momento localizado, a polarização dos elétrons deveria diminuir nos sistemas diluídos.

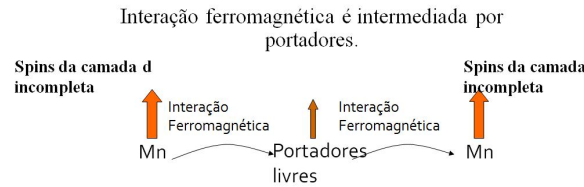


Figura 2.8: Interação magnética troca indireta entre os íons Mn (d) mediada por portadores, acoplando-os ferromagneticamente

Assim, esse resultado necessitou de um modelo mais sofisticado, que considerasse uma polarização que variasse com a distância entre o momento localizado dos elétrons d e momento dos elétrons livres. Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY), propuseram um modelo considerando cálculos de perturbação de segunda ordem, resultando numa interação de troca cujo parâmetro de troca $J_{ii'}$ é proporcional ao vetor de onda da superfície de Fermi e às distâncias entre os momentos localizados e momentos dos portadores livres. Essa interação decai à medida que os momentos se distanciam, significando que a polarização não é mais uniforme. Essa polarização é repetida todas as

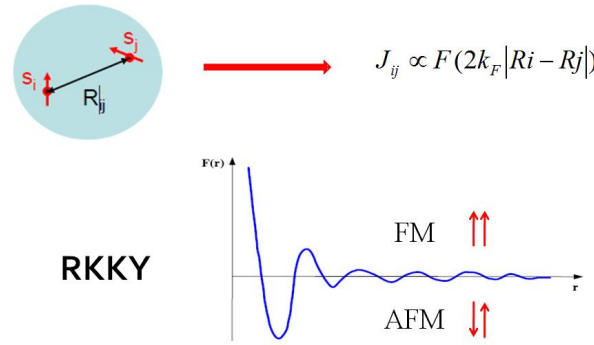


Figura 2.9: Esquema da Interação de troca indireta entre íons de Mn via buracos com polarização uniforme dos íons dos portadores(RKKY).

vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos, assim, essa polarização terá um comportamento oscilatório num cristal, mostrando que dependendo do sinal de J_{ij} , o sistema pode ser ferromagnético para $J_{ij} > 0$ ou antiferromagnético para $J_{ij} < 0$, segundo a figura 2.9. Ou seja, de acordo com o modelo RKKY, a interação magnética entre dois íons magnéticos vizinhos em um sistema diluído é intermediada por portadores de carga. Pode-se pensar que o primeiro íon é responsável pela polarização do *spin* dos portadores em sua vizinhança e que estes portadores polarizados então levariam a informação de *spin* ao segundo íon magnético, alinhando o *spin* do íon magnético.

2.3 Ressonância de Spin Eletrônico (ESR): Fenomenologia

A Ressonância de Spin Eletrônico ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma técnica espectroscópica que usa radiação de microondas para induzir transições, na faixa de 10^{-1} a 10 cm^{-1} , em sistemas paramagnéticos, tais como: átomos com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas internas parcialmente cheias, moléculas com número ímpar de elétrons, radicais livres, centros de cor, etc. Tal abrangência permite que a técnica de ESR seja aplicada em diversas áreas, como Física, Química, Biologia, Geologia e Medicina [87, 88, 89, 90, 91, 92].

A técnica de ESR se aplica fundamentalmente na caracterização de impurezas, defeitos e radicais paramagnéticos em compostos sólidos, especialmente os cristalinos, e também líquidos, permitindo analisar o estado de valência dos íons, distribuição das cargas na vizinhança do íon magnético, determinação da interação com o *spin* nuclear do próprio íon ou dos vizinhos, interações de troca e, dependendo do caso, grau de covalência dos enlaces químicos envolvidos.

Ao dopar o material com íons paramagnéticos, *3d* e *4f*, no caso desta tese, aumentamos bastante a aplicabilidade da técnica. Baixas concentrações garantem que os íons magnéticos interajam pouco entre si, dando-lhes um caráter de sonda local que permite obter informações sobre a estrutura microscópica do material. Em geral, sistemas diluídos são mais simples para se trabalhar, pois a baixa concentração de íons paramagnéticos reduz as interações entre os mesmos. Tais interações têm efeito de alterar o comportamento das linhas do espectro de ESR, por efeitos de alargamento dipolar e estreitamento por troca.

O fenômeno de ESR é mais simplesmente explicado, considerando primeiramente o comportamento de um elétron livre [93]. Consideremos um *spin* eletrônico (elétrons que possuem a camada de valência semi-preenchida), o *spin* pode adotar duas orientações *spin* $+1/2$ e *spin* $-1/2$. Ao aplicar um campo magnético (H_0) temos a quebra dessa degenerescência (Efeito *Zeeman*) em dois estados. Uma radiação de microondas gerada pela ponte de microonda é enviada onde está localizada a amostra, então, quando essa energia gerada da radiação corresponder a energia de separação entre esses dois estados, a energia ($h\nu$) é absorvida e o espectro gerado é a derivada da absorção, conforme ilustra a figura 2.10. Essa condição $h\nu = g\mu_B H_0$, onde ν é a frequência da microonda, μ_B é o magneton de Bohr, h é a constante de *Planck* e g é o fator espectroscópico), é satisfeita e temos o fenômeno de ressonância.

Em mecânica quântica, se um sistema está em um estado ψ_i , a probabilidade de uma perturbação A causar uma transição para o estado ψ_j é proporcional ao quadrado da integral $\langle \psi_j | A | \psi_i \rangle$ onde A é o operador correspondente a perturbação. O Hamiltoniano da perturbação causada pelo campo magnético (oscilante) da microonda incidente é

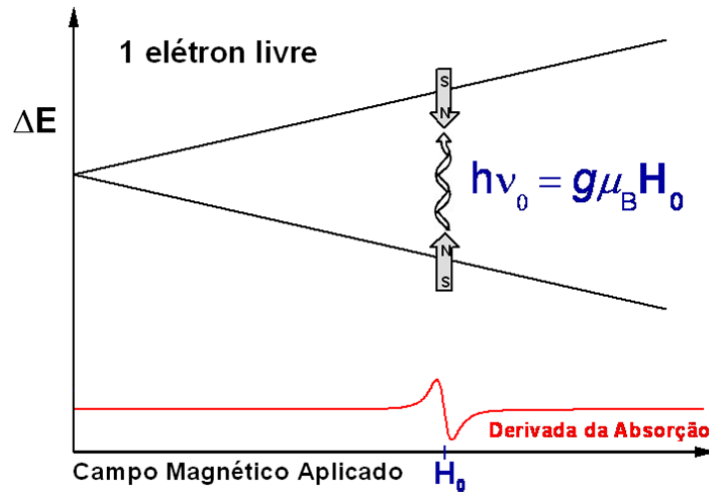


Figura 2.10: Fenômeno de ESR. Um campo magnético é aplicado linearmente até que se cumpra a condição de ressonância: $h\nu = g\mu_B H_0$.

$$\mathbf{H}_p = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_1 \quad (2.17)$$

onde \mathbf{H}_1 é o vetor campo magnético da microonda. A equação 2.17 representa a interação entre o campo magnético da microonda e o momento magnético de *spin* eletrônico e não deve ser confundida com a interação com o campo externo H_0 . Para essa interação teremos que analisar dois casos separadamente.

- O campo \mathbf{H}_1 está na direção z (mesma direção do campo magnético externo aplicado): Nesse caso a probabilidade de transição entre os estados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ é proporcional a

$$|\langle\psi_{+1/2}|\mathbf{H}_p|\psi_{-1/2}\rangle|^2 = |\langle\psi_{+1/2}|g\mu_B \vec{H}_1 \cdot \vec{S}|\psi_{-1/2}\rangle|^2 = (g\mu_B)^2 H_{1z}^2 |\langle\psi_{+1/2}|\vec{S}_z|\psi_{-1/2}\rangle|^2$$

mas $|\psi_{-1/2}\rangle$ é autofunção do operador S_z , ou seja, $S_z |\psi_{-1/2}\rangle = -1/2 |\psi_{-1/2}\rangle$, portanto a probabilidade de transição será proporcional a

$$H_{1z}^2 (-1/2)^2 |\langle\psi_{+1/2}|\psi_{-1/2}\rangle|^2$$

e como $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ são autoestados mutuamente ortogonais do operador S_z , então a probabilidade de transição é nula. Isso significa que o campo magnético de

microondas somente na direção z, não pode causar transições em primeira ordem com muito boa aproximação.

- O campo H_1 está em uma das direções x ou y: Nesse caso a probabilidade de transição entre os estados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ será agora proporcional a

$$H_{1x}^2 |\langle \psi_{+1/2} | S_x | \psi_{-1/2} \rangle|^2 \quad \text{ou} \quad H_{1y}^2 |\langle \psi_{+1/2} | S_y | \psi_{-1/2} \rangle|^2$$

onde os operadores S_x e S_y podem ser escritos em termos dos operadores escada S_+ e S_- de acordo com

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad (2.18)$$

e

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} \quad (2.19)$$

Esses operadores atuam nos autoestados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ de modo que aumentam ou diminuem em uma unidade o valor da projeção z do momento angular de *spin*, ou seja:

$$S_+ |\psi_m\rangle \propto |\psi_{m+1}\rangle \quad \text{e} \quad S_- |\psi_m\rangle \propto |\psi_{m-1}\rangle$$

portanto teremos transições entre estes dois estados para todos os valores de m na qual sejam uma unidade a mais ou a menos. Essa é a regra de seleção para transições em ESR.

$$\Delta m = \pm 1 \quad (2.20)$$

Com isso, entendemos o processo de transição de um elétron desemparelhado entre dois níveis de energia, contudo, os experimentos de ESR são realizados em amostras nas quais existem um número muito grande de elétrons, da ordem de 10^{10} elétrons desemparelhados. Isso dá origem a fenômenos que não poderiam ser observados com um único *spin*. Para resolver esse problema consideraremos agora estes efeitos de populações ou estatísticos.

2.3.1 Populações de *spin* (ESR)

Se temos um grande número de elétrons desemparelhados, podemos sempre pensar em termos de populações, uma com *spin* $+1/2$ e a outra com *spin* $-1/2$. No equilíbrio térmico a razão entre essas duas populações é dada pela expressão de *Boltzmann*:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = \exp \left[\frac{E_{-1/2} - E_{+1/2}}{kT} \right] = \exp \left(\frac{g\mu_B H_z}{kT} \right) \quad (2.21)$$

onde k é a constante de *Boltzmann* cujo valor é $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Quanto maior for a razão $\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}}$, mais forte será o sinal de absorção registrado pelo aparato de ESR, isso se deve a predominância da absorção cada vez mais sobre a emissão. No caso em que as populações se igualam, tem-se muito mais emissão de quanta de microonda do que absorção destes, e conseqüentemente nenhum sinal será observado. Outra consequência dessa expressão é que a razão populacional é inversamente proporcional a temperatura, ou seja, a intensidade do sinal de ESR aumentará quando diminuirmos a temperatura. Se considerarmos a diferença populacional $\Delta N = N_+ - N_-$ e o número total de elétrons desemparelhados $N = N_+ + N_-$, uma pequena manipulação dessas equações junto com a equação 2.21 nos fornece:

$$\Delta N = \frac{N[\exp(\frac{g\mu_B H_z}{kT}) - 1]}{\exp(\frac{g\mu_B H_z}{kT}) + 1} \quad (2.22)$$

onde $\frac{g\mu_B H_z}{kT}$ é bem pequeno para os valores de campo e temperatura que normalmente usamos em experimentos de ESR, portanto o denominador é ligeiramente diferente de 2¹. Com essa aproximação, temos:

$$\Delta N = \frac{N}{2} \left[\exp \left(\frac{g\mu_B H_z}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.23)$$

¹Exemplo: podemos usar $g = 2,0$, $H_z = 10.000 \text{ G}$ e $T = 300 \text{ K}$. Então o denominador é 2,02, que é aproximadamente 2.

expandindo $\exp(g\mu_B H_z/kT)$ em série de Taylor

$$\Delta N = \frac{N}{2} \left[\left(1 + \frac{g\mu_B H_z}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{g\mu_B H_z}{kT} \right)^2 + \dots \right) - 1 \right] \quad (2.24)$$

e desprezando todos os termos não lineares da expressão exceto o primeiro, finalmente obtemos:

$$\Delta N = \frac{Ng\mu_B H_z}{2kT} \quad (2.25)$$

Assim a diferença populacional, na qual depende a intensidade do sinal, varia inversamente com a temperatura absoluta [91].

Com a interação dos *spins* com a rede cristalina, o sistema de *spins* drena seu excesso de energia para a rede, permanecendo apto para absorver energia quando se cumpre a condição de ressonância. Caso não houvesse interação dos *spins* com a rede cristalina, o sistema evoluiria, inevitavelmente, para a saturação, fazendo cessar a absorção de energia.

Para um cenário semi clássico podemos escrever um conjunto de equações fenomenológicas dadas pelas equações de Bloch que expressam o comportamento de um vetor de magnetização de um *ensemble* de partículas em um campo magnético $H = H_0 + H_1$ onde H_0 é um campo magnético constante e H_1 é um campo magnético oscilante, perpendicular a H_0 [94, 95], γ é a razão giromagnética que depende do momento angular \vec{J} ($\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J}$), T_1 (tempo de relaxação *spin*-rede ou longitudinal) e T_2 (tempo de relaxação *spin-spin* ou transversal) (ver seção 2.3.2).

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma(M \times H)_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma(M \times H)_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma(M \times H)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{cases} \quad (2.26)$$

A solução desse sistema de equações, para magnetização transversal, na ausência de saturação, leva a determinação da susceptibilidade do sistema dado por $\chi = \chi' + i\chi''$

[96]:

$$\begin{aligned}\chi' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \\ \chi'' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}\end{aligned}\quad (2.27)$$

A absorção da microonda é associada à parte imaginária da susceptibilidade χ'' . Nossas medidas de ESR utilizam técnicas de modulação² do sinal de maneira que a derivada da absorção é obtida em lugar da absorção. Os experimentos também são feitos com o campo da radiação de microonda constante, variando-se, linearmente, o campo magnético H_0 até encontrar a condição de ressonância.

Um típico espectro de ESR consta de uma única linha de ESR, como a apresentada na figura 2.11 e, basicamente, existem duas formas de linha possíveis para o espectro de ESR observado, *Lorentziana* e *Dysoniana* (podem surgir linhas *Gaussianas* na presença de distribuição aleatória de linhas *Lorentzianas*).

A diferença entre essas duas formas de linha é normalmente associada ao efeito de *skin-depth* δ , ou seja, a penetração de microonda na amostra. Geralmente em metais, o *skin-depth* será menor que o tamanho da amostra, favorecendo reflexões de microonda dentro da amostra e o surgimento da dispersão χ' , que juntamente com a absorção χ'' , resulta em uma linha *Dysoniana* [97, 98]. No caso em que não há dispersão, a forma de linha será *Lorentziana*. O *skin-depth* para cada material pode ser determinado através da seguinte equação:

$$\delta = (2/\omega\mu\sigma)^{1/2} \quad (2.28)$$

onde σ é a condutividade elétrica do material e μ a permeabilidade magnética do material.

A forma de linha Lorentziana é expressa pela relação 2.29:

²Devido a necessidade de se aumentar a sensibilidade da detecção do sinal, eliminando grande parte do ruído de fundo e das instabilidades de linha de base. Para isso se utiliza um detector sensível a fase (*lock in*).

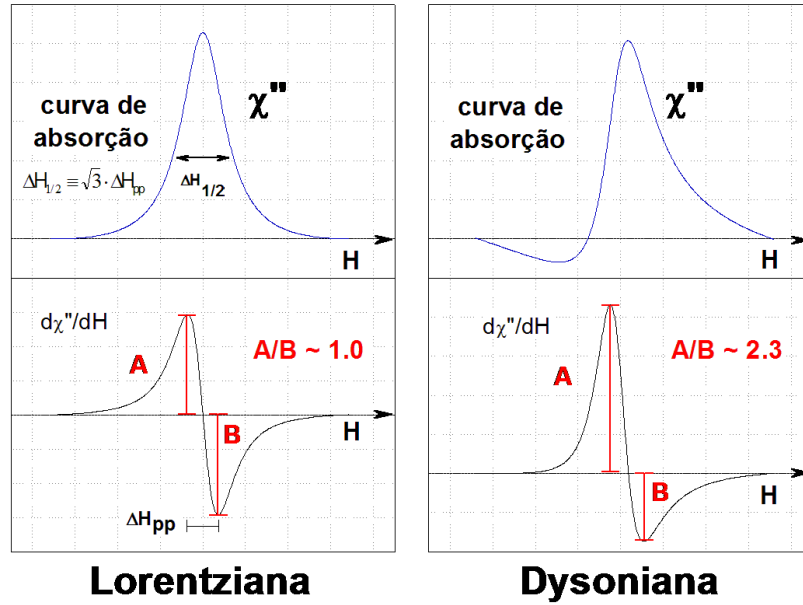


Figura 2.11: Formas de linhas de ESR: Lorentziana e Dysoniana.

$$\frac{d\chi''}{dH} = \left[\frac{4\chi_0 H_0}{\Delta H_{\frac{1}{2}}} \right] \frac{\left(\frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{\frac{1}{2}}} \right)}{\left[1 + \left(\frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \right]^2} \quad (2.29)$$

onde o tempo de relaxação $T_2 = 2/\gamma\Delta H_{\frac{1}{2}}$. E na presença de efeitos de *Skin Depth*, o campo de penetração da radiação de microonda obedece determinadas condições de contorno que alteram a forma de linha. Nessa situação, efeitos da parte de dispersão são consideráveis e a linha assume uma forma Dysoniana [98, 99], cuja forma de linha de absorção tem o comportamento descrito pela expressão 2.30:

$$A(H) \propto \frac{\Delta H + \alpha(H - H_0)}{(H - H_0)^2 + \Delta H^2} \quad (2.30)$$

onde o parâmetro α determina a contribuição dispersiva dessa forma de linha³, ΔH é a largura de linha do espectro de ESR e H_0 é o campo magnético de ressonância.

³Note que se $\alpha = 0$, temos uma forma de linha Lorentziana.

2.3.2 Mecanismos de Relaxação

Quando um sistema físico retorna a situação de equilíbrio termodinâmico após uma perturbação é chamado de relaxação. Em geral, o retorno ao equilíbrio é um processo exponencial caracterizado por um “Tempo de relaxação”. No caso de um fenômeno ESR existem dois processos de relaxação importantes caracterizados pelos tempos de relaxação T_1 (*Spin-Rede*) ou Tempo de relaxação longitudinal e T_2 (*Spin-Spin*) ou Tempo de relaxação transversal, sendo essas interações relacionadas à largura de linha do espectro de ESR.

Vamos, então, nessa seção considerar os efeitos dinâmicos da interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados, a qual constitui o principal mecanismo de relaxação em metais. Para tal, iniciamos, brevemente, com a introdução do conceito de tempo de relaxação.

Relaxação *Spin-Rede*

Suponhamos uma amostra contendo vários momentos magnéticos idênticos, não interagentes entre si. Quando nenhum campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos se distribuem igualmente entre os níveis Zeeman, os quais possuem a mesma probabilidade de ocupação. Nenhuma magnetização macroscópica será detectada pelo fato que esta depende da diferença de população entre esses níveis. Se aplicarmos agora um campo magnético finito, os níveis Zeeman terão diferentes probabilidades de ocupação e o sistema desenvolverá uma magnetização macroscópica (M_0) ao longo da direção do campo magnético.

O tempo médio que transcorre para o estabelecimento de uma magnetização de equilíbrio no sistema, é chamado de tempo de relaxação longitudinal, denominado convencionalmente por T_1 . Esse tempo de relaxação depende da natureza das interações dos momentos localizados. De fato, para se estabelecer uma magnetização na amostra, alguns *spins* sofrerão transições do nível de maior energia (momentos magnéticos antiparalelos ao campo) para o nível de menor energia. Como nesse processo a

energia deve ser conservada, significa que deve haver um mecanismo de interação entre os *spins* e a rede que permita a rede absorver o excesso de energia.

Relaxação *Spin-Spin*

Podemos definir, também, outro tempo de relaxação associado à relaxação da componente transversal da magnetização. Este se faz com as componentes de \vec{S} no plano x-y, devido aplicação um campo magnético (oscilante) (H_1) perpendicular ao campo estático (H_z). No equilíbrio, S_x e S_y dos vários spins da amostra estão completamente aleatórios um com respeito ao outro, isto é, eles têm fases aleatórias, como mostrado na figura 2.12.

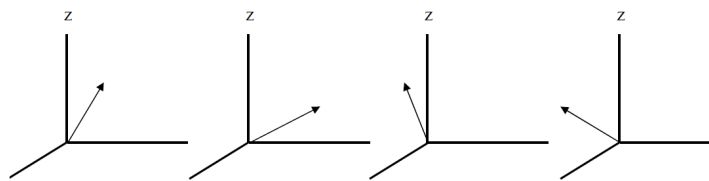


Figura 2.12: Sistema de *spins* aleatoriamente distribuídos.(Figura original: [91]).

Se um pulso de microonda for dado ao sistema de *spins*, estes adquirem uma coerência de fase, como ilustrado na figura 2.13. Eles então decaem para a condição aleatória com um tempo característico T_2 , chamado tempo de relaxação *Spin-Spin*.

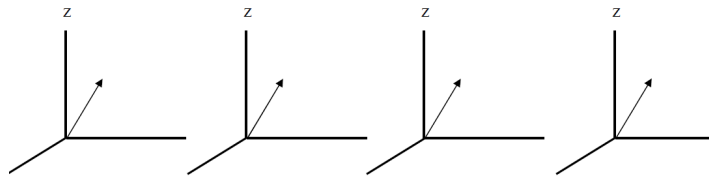


Figura 2.13: Sistema de spins ordenadamente distribuídos.

O *ensemble* de *spins* ao perder a coerência de fase, sofre uma variação no campo magnético local que os spins exercem uns sobre os outros, conseqüentemente haverá

uma maior variação do campo total resultante que cada spin diferente está sujeito. Esse campo resultante será a soma do campo externo do laboratório (H_z) e o campo local devido aos seus vizinhos. Como o campo resultante torna-se mais e mais aleatório, a largura da linha do sinal de ESR aumenta. Assim como a relaxação Spin-Rede leva ao equilíbrio térmico com a rede, a relaxação *Spin-Spin* acarreta uma aleatorização das interações *spin-spin*. A equação característica desse decaimento é:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi g \mu_B \Delta H_{1/2}}{h} \quad (2.31)$$

onde $\Delta H_{1/2}$ é a largura da linha em Gauss a meia altura do pico de absorção [91, 100].

Os dois processos de relaxação são de extrema importância nas condições de observação de um sinal de ESR. Em situações em que T_2 ou T_1 são extremamente pequenos as linhas de ESR se tornam imensamente largas para serem observadas.

O tempo de relaxação T_1 difere qualitativamente do tempo de relaxação T_2 , já que este T_2 conserva a energia no campo magnético estático \vec{H}_z , ou seja, não há necessidade de transferência de energia para a rede na relaxação da componente transversal da magnetização. Isso acontece em virtude de que a energia do *spin* no campo magnético, $E_M = \vec{M} \cdot \vec{B}$, não muda por causa de mudanças na componente transversal da magnetização. Para componente transversal sempre teremos que a energia magnética é $E_{M_{x,y}} = -M(\hat{i}' + \hat{j}')H_z\hat{k}' = 0$.

No entanto, para a componente longitudinal da magnetização a energia é $E_{M_z} = -M\hat{k}.H_z\hat{k}'$, implicando que há transferência de energia para a rede na relaxação da componente longitudinal (processo T_1).

2.3.3 ESR em íons isolados

Considera-se um experimento de ESR num sistema composto por íons paramagnéticos isolados numa matriz diamagnética. O efeito do experimento é remover a degenerescência de *spin* eletrônico do íon, utilizando um campo magnético externo e produzir transições entre níveis utilizando radiação de microondas. Logo, para entender os re-

sultados de ESR dos íons paramagnéticos, é necessário conhecer os níveis eletrônicos de energia do íon no cristal.

Os níveis energéticos e as funções de onda importantes para o íon localizado, correspondem às camadas eletrônicas que não estão completas. As camadas completas possuem momento angular orbital e de *spin* igual a zero, e portanto não contribuem para o paramagnetismo do nosso sistema [101].

Na seção 2.5 veremos que o efeito do campo cristalino é diferentes para íons do grupo *3d* e para o grupo *4f*. No cristal, os níveis de energia se desdobram sob influência do campo elétrico produzido pelos íons vizinhos que na maioria das vezes possui simetria bem definida. Desta forma a degenerescência $2J+1$ é removida de acordo com a simetria da matriz hospedeira. Assim, o espectro de ESR é, em geral, bastante complexo por apresentar linhas devido às diferentes interações entre *spins* eletrônicos e nucleares. Para melhor entendermos, utilizamos o Hamiltoniano de *spin*, cuja forma pode ser, na maioria dos casos, deduzidas das considerações de simetria do cristal hospedeiro.

A forma mais geral de Hamiltoniana de *spin* tem um grande número de termos. Nesse trabalho, em função do tipo de espectro observado, trataremos somente Hamiltoniano de interação Zeeman (campo magnético H_z), estrutura fina (campo cristalino H_{cc}) e de estrutura hiperfina (H_n). Vamos explorar nesse tópico apenas as impurezas de Mn^{2+} (metal de transição *3d*) e em impurezas de terra-rara (*4f*) de Er^{3+} , apesar de obtermos resultados para materiais com outras terras-raras, pois o mesmo estudo é realizado com cálculos similares.

Íons de Mn^{2+}

Para poder compreender os espectros de ESR do íon de Mn^{2+} numa matriz monocristalina isolante, podemos considerar o Hamiltoniano de *spin* de simetria axial dado pela equação 2.32 [102]:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{H}_0 + DO_2^0 + aO_4^0 + \vec{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I} \quad (2.32)$$

O primeiro termo corresponde às interações Zeeman com o campo magnético externo. O segundo e o terceiro termos representam o H_{cc} , onde O_n^m são os operadores de Stevens, e o último termo corresponde às interações hiperfinas com os *spins* nucleares.

A partir de cálculos perturbativos se obtém os níveis de energia de H , dado pela equação 2.32, em função dos números quânticos M_s do *spin* eletrônico e do *spin* nuclear m_I . O íon de Mn^{2+} possui no estado fundamental momento magnético de *spin* eletrônico $S = 5/2$ e momento magnético de *spin* nuclear $I = 5/2$. No cristal, o *splitting* de estrutura fina (ver figura 2.14) é causado pelo campo magnético externo que quebra essa degenerescência.

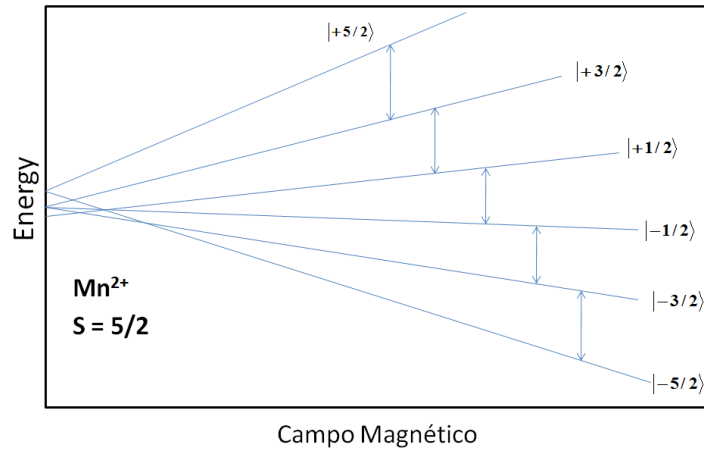


Figura 2.14: Desdobramento dos níveis de energia do íon de Mn^{2+} pelo campo elétrico cristalino e as transições permitidas $\Delta M = \pm 1$.

A interação hiperfina com *spin* nuclear separa em 6 componentes $m_I = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, cada nível M_s (ver figura 2.15). O número total de níveis de energia resultará em $(2S+1)(2I+1)$, originando 36 níveis. Isso representa um número total de 30 transições permitidas dadas pelas regras de seleção ⁴.

⁴ $\Delta M_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$, onde os M_s e m_I são os números quânticos de *spin* eletrônico e nuclear, respectivamente.

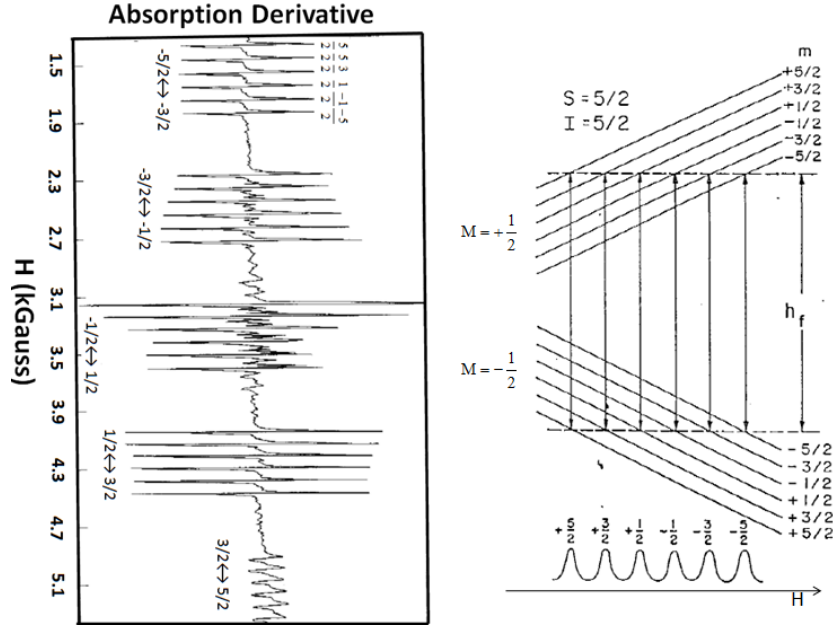


Figura 2.15: Desdobramento hiperfino e transições permitidas ($\Delta m_I = 0$) para $|M = 1/2, m \rangle \leftrightarrow |M = -1/2, m \rangle$ observadas à frequência constante e campo magnético variável.

Íons de Er^{3+}

Para o caso do íon de Er^{3+} , o Hamiltoniano pode ser expresso como a equação 2.33:

$$H = \beta \vec{J} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0 + H_{cc} + \vec{J} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.33)$$

onde o primeiro e último termos correspondem as interações Zeeman e hiperfinas, respectivamente, e

$$\begin{aligned} H_{cc} = & B_2 [O_2^1(c) + O_2^1(s) + O_2^2(s)] \\ & + B_4 [O_4^0(c) + 5O_4^0(s)] + B_6 [O_6^0(c) - 21O_6^4(c)] \end{aligned} \quad (2.34)$$

é o Hamiltoniano devido às interações com o campo cristalino.

O primeiro termo de H_{cc} representa uma distorção trigonal e os demais termos correspondem ao Hamiltoniano de campo cúbico. De modo usual, $O_n^m(c)$ e $O_n^m(s)$ são os operadores de Stevens que se transformam com os harmônicos C_n^m e S_n^m , tabelados

por Prather [103]. Os termos em $O_n^m(c)$, correspondentes ao campo cristalino cúbico são normalizados segundo Hutchings [104].

Para um espectro de ESR de Er^{3+} num cristal hospedeiro de campo cristalino com simetria cúbica, o nível fundamental, $^4I_{15/2}$, se desdobra de acordo com as representações irredutíveis de grupo cúbico em 3 representações (Γ_8) quadruplamente degenerado, em um Γ_6 e em um Γ_7 , ambos duplamente degenerados [105]. Para um campo com simetria mais baixa (na aproximação do campo cúbico), cada estado Γ_8 , quadruplamente degenerado, é quebrado em dois estados duplamente degenerados (dubleto de Kramer) [83] e os Γ_6 e Γ_7 permanecem duplamente degenerados [106]. Finalmente pela aplicação de um campo magnético externo, a degenerescência dos dubletos de Kramer é removida.

Em experimentos de ESR, o espectro observado corresponde as transições entre estes dubletos de Kramer e para o caso do Er^{3+} , estas transições estão associadas a dois isótopos ^{166}Er e ^{167}Er . O primeiro com *spin* nuclear $I = 0$ e abundância relativa de 77,1% e o segundo com *spin* nuclear $I = 7/2$ e abundância relativa de 22,9 %. Portanto, o espectro total do Er^{3+} será anisotrópico e formado por um conjunto de 8 linhas representando o isótopo nuclear menos abundante e com *spin* nuclear $I = 7/2$ e uma linha central mais intensa representando o isótopo nuclear mais abundante com *spin* nuclear $I = 0$.

2.4 ESR em Metais

2.4.1 ESR em metais (relaxação dos momentos localizados em metais)

Veremos agora como é o processo de relaxação dos momentos magnéticos localizados em metais. Este processo é mostrado esquematicamente na figura 2.16 na qual apresentamos os dois mecanismos possíveis para a relaxação dos momentos localizados para a rede [107]:

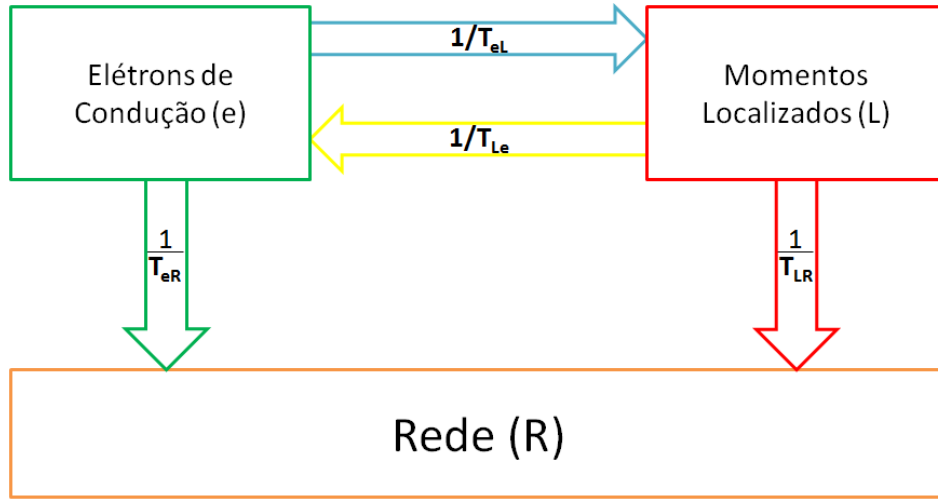


Figura 2.16: Processo de relaxação envolvidos na relaxação dos momentos magnéticos localizados para rede, onde $1/T_{eL}$ é a taxa de relaxação dos elétrons de condução para os momentos magnéticos localizados; $1/T_{Le}$ é a relaxação dos momentos magnéticos localizados para os elétrons de condução; $1/T_{eR}$ é a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede e $1/T_{LR}$ é a taxa de relaxação dos momentos localizados para a rede.

a) Os momentos localizados podem relaxar diretamente para a rede via fônons, mecanismos de difusão, relaxação cruzada com outros spins, etc. [108] e a taxa de relaxação é dada por $1/T_{fR}$.

b) Os momentos localizados relaxam para rede via interação de troca com os elétrons de condução. Neste caso, a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução é dada por $1/T_{Le}$ e a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede é dada por $1/T_{eR}$.

No processo de relaxação dos elétrons de condução, podemos distinguir dois regimes:

i) **Regime *Bottleneck***(engarrafado) [107, 63]: Neste regime, a relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados (T_{eL}) é comparável ou mais rápido que a relaxação dos elétrons de condução para a rede. Isto significa que a energia é transferida desde os momentos localizados para os elétrons de condução pode ser transferida de volta antes dos elétrons de condução terem tempo de relaxar para a rede. Esta relaxação cruzada tem o mesmo efeito que se o momento localizado não relaxasse e a teoria de Hasegawa [109] prevê que na presença de engarrafamento o momento localizado tem uma taxa de relaxação efetiva $1/T'_{Le}$ dada pela equação 2.35:

$$\frac{1}{T'_{Le}} = \frac{1/T_{eR}}{1/T_{eL} + 1/T_{eR}} \left(\frac{1}{T_{Le}} \right) \quad (2.35)$$

onde $1/T_{eL}$ é a taxa de relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados (que representamos na figura 2.16), a qual é a dada pela fórmula de Overhauser [110]

$$\frac{1}{T_{eL}} = \frac{8}{3\hbar} \pi c S(S+1) \rho J_{eL}^2 \quad (2.36)$$

De acordo com a equação 2.35, podemos ver que quando $1/T_{eL}$ é maior que $1/T_{eR}$, a taxa de relaxação dos momentos localizados é reduzida. Este processo, como mostra a equação 2.36, depende da concentração de momentos localizados, c , da densidade de estados na superfície de Fermi, ρ e do *spin*, S , da impureza. Observe que quanto maior a concentração de momentos localizados maior será a probabilidade dos elétrons de condução relaxarem de volta. Nesse caso, a taxa de relaxação efetiva dos momentos localizados para os elétrons de condução, $1/T'_{Le}$, será menor.

ii) **Regime sem *Bottleneck*** (não engarrafado): Neste regime, os elétrons de condução relaxam rapidamente para a rede, e de acordo com a equação 2.35, a taxa de relaxação dos momentos localizados no limite em que $1/T_{eR} \gg 1/T_{eL}$ é dada por $1/T'_{Le} \cong 1/T_{Le}$, que independe da concentração. Nesse caso, toda a energia transferida do momento localizado para os elétrons de condução é transferida para a rede.

Dos dois mecanismos de relaxação indicados a) e b), o de relaxação direta dos momentos localizados para a rede é, em geral, muito mais lento e, portanto, os momentos localizados relaxam para os elétrons de condução muito antes de poder relaxar direto para a rede. Isto faz com que a relaxação via interação de troca com os elétrons de condução seja o mecanismo de relaxação mais importante dos momentos localizados em metais.

Na maioria dos casos, os elétrons de condução se comportam como um “sistema dissipativo” [111], isto é, contribuem ao processo de relaxação, mas não à composição do espectro de ESR. Isso acontece quando a sua taxa de relaxação (ou equivalentemente, sua largura de linha de ESR) é muito grande em relação à largura de linha dos momentos

localizados. Consequentemente, o espectro de ESR será formado somente por linhas associadas às transições no momento localizado, cuja largura de linha está dada por $1/T_{Le}$ (ou depende de T_{Le} através de T'_{Le}). A taxa de relaxação T_{Le} está relacionada com mecanismo de relaxação Korringa [112], como veremos a seguir.

Relaxação Korringa

Korringa, em 1950, foi o primeiro a levar em consideração a interação de troca para calcular o tempo de relaxação no caso de relaxação nuclear em metais. Em analogia com esse caso, Orbach e Spencer [113] e Burr e Orbach [114], usando em lugar da interação hiperfina a interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados dada pela equação 2.41 (ver subseção 2.4.2), obtiveram uma expressão para a taxa de relaxação do momento localizado para elétrons de condução dada por 2.37:

$$\frac{1}{T_{Le}} = \frac{4\pi}{\hbar} [\rho(E_F)J]^2 kT = b_k T \quad (2.37)$$

onde $\rho(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, k é constante de Boltzmann, \hbar é constante de Planck e b_k é usualmente chamado de parâmetro de Korringa. Esta taxa de relaxação é característica do regime não engarrafado e, como podemos ver, não depende da concentração.

Da equação 2.37, temos que a taxa de relaxação de Korringa depende linearmente da temperatura e embora tenha sido obtida partindo de um modelo muito simplificado para o metal, como é o caso de considerar os elétrons de condução como elétrons livres, esta dependência com T é preservada numa dedução mais completa em que se inclua, por exemplo, a interação de troca entre elétrons de condução [114] ou, se em lugar de supor o parâmetro de troca constante, o considerarmos como o valor médio de $J(k-k')$ sobre a superfície de Fermi [115].

Por outro lado, como a interação de troca é isotrópica no espaço de *spin*, à altas temperaturas a taxa de flutuação de *spin* é muito grande [100] e que T_1 é independente da magnitude e direção do campo magnético aplicado, temos:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{Le}} \quad (2.38)$$

ou seja, temos que os tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1) são iguais. Notemos que a taxa de relaxação de Korringa é independente do *spin*, isto é válido para $kT \gg \hbar\omega$. para campos grandes ou baixa temperatura, onde não se cumpre que $kT \gg \hbar\omega$, a taxa de relaxação é anisotrópica e passa depender do estado de *spin* do momento localizado.

A taxa de relaxação de Korringa apresentada acima deve ser tomada com cuidado já que o momento localizado é suposto com estado fundamental S. Quando o íon possui estado fundamental não-S, a relaxação entre dois níveis de energia, por exemplo $|+\rangle$ e $|-\rangle$, pode ter uma contribuição importante de processos em que a relaxação acontece via um terceiro nível excitado $|i\rangle \neq |\pm\rangle$ (normalmente níveis excitados de campo cristalino). Nesse caso, a taxa de relaxação é dada pela fórmula de Hirst 2.39 (ver mais detalhes em [116, 117]).

$$\frac{1}{T_{Le}} = b_k T + \frac{c\delta}{\exp(\delta/k_B T) - 1} \quad (2.39)$$

onde δ é a temperatura em *Kelvin* do primeiro estado excitado acima do estado fundamental. Este processo de relaxação acontece também via interação de troca entre os elétrons de condução e momentos localizados e podemos ver que neste caso, a taxa de relaxação depende exponencialmente da temperatura. Então, para complementar, a largura de linha ΔH é a expressão $1/T_{Le}$ multiplicada por $h/g\mu_B$ é dada em Gauss e, à temperatura nula, a largura de linha do espectro é dada pela largura residual ΔH_0 . A sua origem pode ter diversas causas, como distorções locais de rede, tensões aleatórias, inomogeneidade, princípio de incerteza, etc. [109]. Assim, podemos escrever a largura de linha ou taxa de relaxação conforme a equação 2.40:

$$\Delta H = a + bT + \frac{c\delta}{\exp(\delta/k_B T) - 1} \quad (2.40)$$

onde o termo que contém a dependência exponencial é responsável em alguns casos pela quebra da linearidade, devido à proximidade dos níveis excitados de campo cristalino, b é o parâmetro de Korringa e a é largura de linha residual dada por $a = -\frac{4\pi}{h} J^2 \eta^2 (E_F) \theta$, com θ sendo a temperatura de *Curie-Weiss*.

2.4.2 Deslocamento do fator g (Δg)

A interação entre o momento magnético e os elétrons de condução é a responsável pelos deslocamentos do valor de g da impureza magnética diluída em metais com relação ao seu valor em isolantes observados em experimentos de ESR. A origem deste efeito está em que o momento magnético da impureza (d ou f) polariza os elétrons de condução na sua vizinhança que, por sua vez, provocam um campo magnético estático que modifica o campo local no sítio da impureza, alterando o valor de g (para valores positivos ou negativos), como puderam ser observados experimentalmente em [118, 119, 120, 117, 63, 121, 122].

A análise teórica deste problema foi baseada em dois modelos. Um deles propõe que a polarização dos elétrons de condução é provocada pela presença de uma interação de troca [123]. Isto equivale a assumir que o parâmetro de troca é positivo, o que leva a um alinhamento ferromagnético dos *spins*. No entanto, esta suposição não é suficiente para descrever os resultados experimentais em que Δg apresenta valores negativos.

Isto levou à formulação de um outro modelo [124] baseado na interação de mistura covalente (ou hibridização) entre elétrons de condução e momentos localizados. É possível mostrar [124, 125, 126] que esse tipo de interação é equivalente a uma interação de troca do tipo usual [86], mas com parâmetro de troca negativo, característico de um acoplamento antiferromagnético.

Kasuya [126] desenvolveu estes cálculos, levando em consideração os efeitos de segunda ordem e Yosida [123] refez estes cálculos considerando perturbação de primeira ordem nas funções de onda. Segundo Yosida, a Hamiltoniana da interação s - f (interação entre elétrons de condução e os momentos magnéticos localizados) é dada por

2.41:

$$H_{s-f} = -N^{-1} \sum_{k,k',n} J(\vec{k} - \vec{k}') \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \cdot [(a_{k'_+}^\dagger a_{k_+} - a_{k'_-}^\dagger a_{k_-}) S_n^z + a_{k'_+}^\dagger a_{k_-} S_n^- + a_{k'_-}^\dagger a_{k_+} S_n^+] \quad (2.41)$$

onde N é o número total de átomos de impurezas magnéticas, $J(\vec{k} - \vec{k}')$ é a integral de troca entre elétron de condução, com vetor de onda \vec{k} e \vec{k}' , e o momento magnético da impureza com operador de *spin* \vec{S}_n na posição \vec{R}_n . Os operadores de, $a_{k_\pm}^\dagger$ e a_{k_\pm} , são respectivamente os operadores de criação e de destruição de elétrons com vetor \vec{k} e *spin* $+$ ou $-$.

Essa interação (Kasuya) causa um deslocamento de g (ΔH) ou (*g-shift*) da impureza magnética num metal que difere do isolante por:

$$\Delta g = \left(\frac{3n}{E_f} \right) N^{-1} J(0) = \eta(E_F) J(0) \quad (2.42)$$

onde $\eta(E_F)$ é a densidade de estados na superfície de Fermi. (Mais detalhes dos cálculos encontram-se em: [126, 123, 127, 128, 129]. A aproximação $J(\vec{k} - \vec{k}') \cong J(0)$ é normalmente feita, pois, no processo de espalhamento entre elétrons de condução e momento localizado, a mudança de energia dos elétrons de condução, $\vec{k} - \vec{k}'$, é igual a energia de transição sofrida pelo momento localizado (por conservação de energia). As energias associadas às transições do momento localizado são da ordem de 1K, enquanto que k e k' são da ordem da energia de Fermi, ou seja, $\hbar(k - k') \cong 1K \ll E_F$, portanto $k \cong k'$, o que explica a aproximação.

O deslocamento (Δg) dado pela equação 2.42 é sempre positivo, uma vez que a interação entre impurezas magnéticas e elétron de condução é do tipo ferromagnética. No entanto, resultados experimentais obtidos por Shaltiel [118] e Crangle [119] apresentaram Δg tanto positivos como negativos. Estes resultados motivaram Kondo [124] a propor um outro mecanismo de interação.

Seguindo o modelo proposto por Anderson e Clogston [130], Kondo sugere uma

mistura covalente do orbital $4f$ e a banda de condução, que pode ser representada por uma interação de troca do tipo usual, mas com caráter antiferromagnético, dando origem a um $\Delta g < 0$. A idéia básica é que um elétron de condução com vetor de onda \vec{k} passa a ocupar um nível f da impureza magnética inicialmente vazio e, posteriormente, retorna à banda de condução com vetor de \vec{k}' , ou, de modo análogo, um elétron f é excitado para a banda de condução com vetor de onda \vec{k}' e um elétron de condução com vetor de onda \vec{k} passa a ocupar o nível $4f$. Assim, devido ao princípio de Pauli, o acoplamento entre os *spins* dos elétrons f e dos elétrons de condução será antiparalelo. Então, baseado nessa formulação, Kondo mostrou que o deslocamento g é dado por:

$$\Delta g = N^{-1} J \eta(E_F) \quad (2.43)$$

onde $\eta(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e $J = (J(0) - J_{cm})$, sendo J_{cm} o termo da mistura covalente. Desta forma, a interação de troca efetiva será a soma de um termo ferromagnético, $J(0) > 0$, e um termo antiferromagnético, $J_{cm} < 0$.

Essencialmente, J_{cm} predominará sobre $J(0)$ quando o estado virtual [131] $4f$ estiver muito próximo do nível de Fermi, pois assim, a energia necessária para transferir um elétron de um nível próximo à superfície de Fermi para um nível f (ΔE_{vsf}) torna-se pequena, resultando J_{cm} grande ($J_{cm} \propto 1/\Delta E_{vsf}$), predominando sobre $J(0)$, o que leva ao $\Delta g < 0$. O fato da hibridização levar a este tipo de acoplamento, pode ser entendido se pensarmos no Princípio de Pauli, o qual não permite a dupla ocupação do orbital f por elétrons do mesmo *spin*.

Importante comentar que foi considerado somente o deslocamento do fator g devido à interação de troca do momento localizado com os elétrons de condução e, não levamos em consideração o deslocamento devido a outros efeitos como, o de campo cristalino e contribuições de outras bandas do momento localizado.

2.5 Efeito do campo Cristalino

A teoria do campo cristalino foi introduzida por Bethe [132] e desenvolvida por muitos outros autores [104, 105, 133, 134]. Basicamente, a idéia é que o íon metálico paramagnético em estudo, num sólido iônico ou metálico, sofre a ação de um campo eletrostático (CEF-*Crystalline Electrical Field*) gerado pelos que o envolvem, ou seja, quando um íon fica sujeito a um potencial eletrostático gerado pelas cargas que o cercam, suas funções de onda eletrônicas são afetadas, podendo haver inclusive sobreposição com as funções de onda eletrônicas dos íons vizinhos.

O modelo de campo cristalino assume também que o íon paramagnético não interage com a rede, sendo considerado isolado. Para matrizes metálicas, apesar dos elétrons de condução, esta teoria apresenta bons resultados e é largamente utilizada. Efeitos de campo cristalino são importantes para os íons dos elementos tipo metais de transição e terras-raras, embora a ação desse efeito seja bastante diferente para ambos. Então, para compreender melhor os efeitos deste entorno cristalino, vamos analisar, brevemente, duas famílias de elementos: as terras-raras e os metais de transição.

A princípio, vamos assumir que o acoplamento LS (ou Russell-Saunders) possa ser utilizado, o que ocorre quando as interações dos momentos magnéticos orbitais individuais \vec{l}_i entre si são mais fortes do que as interações deles com os momentos magnéticos de *spin* \vec{s}_i e podemos definir um momento orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ e um momento de *spin* total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Considerando o fator g do elétron, g_e , igual a 2, o fator de Landé é igual ao dado por $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ e sendo o número efetivo de magnétons de Bohr efetivo dado por $\mu_f = g\sqrt{J(J+1)}$, podemos comparar os valores experimentais μ_f e os calculados para terras-raras e metais de transição apresentados na tabela 2.1 e 2.2, retirados de Ashcroft [78].

É verificado através dos valores experimentais de μ_f e dos valores com g_J que a concordância é bastante boa para o caso das terras-raras, mas que, no caso dos íons $3d$, não se obtém bons resultados. Se ao invés de utilizarmos g_J no cálculo de μ_f , utilizarmos g_e , os resultados para o grupo $3d$ melhoram consideravelmente, conforme

Tabela 2.1: Momentos efetivos para terras-raras.

Ions	Config	Term	$\mu_f(\text{calc})$	$\mu_f(\text{exp})$
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² p ⁶	² F _{5/2}	2.54	2.4
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	3.58	3.5
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	3.62	3.5
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	2.68	
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	0	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94	8
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	9.72	9.5
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10.63	
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	7.57	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	4.54	4.5

Tabela 2.2: Momentos efetivos para metais de transição *3d*.

Ions	Config	Term	$\mu_f(\text{cal})$ [J(J+1)] ^{1/2}	$\mu_f(\text{cal})$ 2[S(S+1)] ^{1/2}	$\mu_f(\text{exp})$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ D ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ D _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ D _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ D _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	⁸ D ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	⁷ D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

podemos observar na tabela 2.2.

A partir disso, conclui-se que os íons *3d* comportam-se como se somente seu momento angular de *spin* fosse efetivo na contribuição ao paramagnetismo. Esse efeito, que equivale a um bloqueio do momento magnético orbital ($L = 0$), é causado pelo campo elétrico criado pela gaiola de cargas presentes em torno do íon paramagnético (*quenching* do momento angular) [135]. Esse bloqueio nem sempre é completo, nesses casos havendo ainda contribuição do momento magnético orbital ao paramagnetismo.

No entanto, esse efeito de *quenching* não ocorre para os íons de terras-raras, pois nesse caso, os elétrons desemparelhados estão na camada *4f*, encontrando-se mais na parte interna do íon, e assim, são menos afetados pelo campo cristalino gerado pelos vizinhos, já que as camadas mais externas, completas, provocam efeito de blindagem do campo cristalino nos elétrons *4f*. Os elétrons *4f* das terras raras, localizados no interior do íon, são parcialmente blindados a efeitos do ambiente externo pelas camadas *5s²5p⁶*. Por isso, o CEF é pequeno comparado ao acoplamento *spin*-órbita ($\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$). Portanto, J é um bom número quântico que tem sua degenerescência $(2J + 1)$ quebrada pelo CEF, produzindo um *splitting* de energia [136, 137].

Por outro lado, os elétrons desemparelhados dos íons do grupo do ferro se encontram na camada *3d* (mais externa), sofrendo maior influência do campo cristalino, ou seja, o campo cristalino atua como uma perturbação maior que o acoplamento *spin*-órbita e os subníveis, degenerados para o íon livre, podem agora ser desdobrados pelo campo

cristalino. Logo, nesses íons é como se o momento angular fosse igual a zero ($\mathbf{L} = 0$ - *quenching* do momento angular) e J não é um bom número quântico, pois o magnetismo desses íons é praticamente devido unicamente ao momento de *spin*.

Este potencial eletrostático sentido pelos elétrons $3d$ tem uma simetria necessariamente mais baixa que a esférica gerada pelo núcleo e os elétrons de caroço, no caso de ele estar num íon livre, e os efeitos desse potencial é o de provocar deslocamentos e separações dos níveis originalmente degenerados.

Assim, podemos concluir que o campo cristalino afeta as propriedades paramagnéticas do sistema. Efeitos de campo cristalino, diretos ou indiretos, podem ser observados em espectros de ESR, de tal forma que é preciso incluí-los no Hamiltoniano que descreve os níveis de energia do sistema.

2.6 Semicondutores Amorfos e a origem das Ligações Pendentes (*Dangling bonds*)

Um sólido cristalino, que é o estado de energia mais favorável para o sistema, apresenta simetria translacional, também chamado de ordem de longo alcance [138]. Ou seja, a estrutura é periódica, sendo possível utilizar essa propriedade do sistema para descrever diversas características do sólido. Em semicondutores cristalinos, isso é de particular importância porque a simetria translacional é central na teoria que os descreve. Por exemplo, o teorema de Bloch [78], que é uma consequência direta da periodicidade, permite tratar elétrons e buracos como funções de onda estendidas, cujo momento é um estado quântico bem definido. Da mesma forma, as vibrações da rede são descritas a partir da simetria do cristal. No caso do semicondutor amorfo, a desordem no arranjo dos átomos (que quebra a simetria translacional) é a principal característica que os distingue de seus similares cristalinos [139, 140]. Esses materiais precisam ser descritos com base nas ligações químicas entre os átomos com uma ênfase muito maior nas interações de curto alcance. Por outro lado, os materiais amorfos não são completamente

desordenados: as ligações covalentes de silício, por exemplo, são praticamente iguais tanto no caso cristalino como no caso amorfo e cada átomo tem quatro outros átomos como vizinhos. A desordem dá-se principalmente por pequenos desvios aleatórios nos ângulos de ligação, causando alargamento na distribuição dos estados eletrônicos e a localização de elétrons e buracos, além de espalhamento nos portadores envolvidos no transporte. A figura 2.17 mostra as estruturas ideais cristalinas e amorfas no plano (por simplicidade).

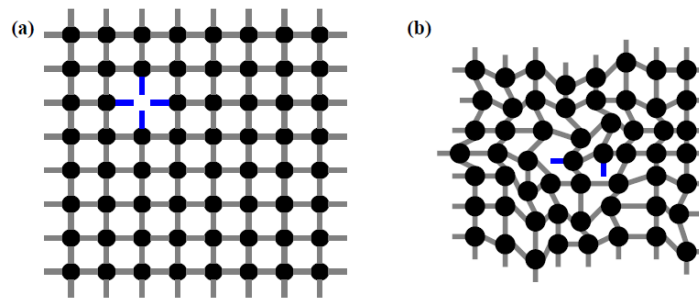


Figura 2.17: Estrutura cristalina (a) e amorfa (b) no plano. Figura retirada da tese [141].

Na figura 2.17 mostra que os átomos realizam quatro ligações, sendo possível observar que os comprimentos e ângulos de ligação são sempre os mesmos para qualquer átomo na rede cristalina (a), enquanto a rede amorfa (b) apresenta desordem estrutural, na qual os comprimentos e os ângulos de ligação diferem de átomo para átomo. Esse esquema mostra um tipo de defeito na estrutura amorfa, que ocorre quando uma ligação não se completa (em azul), dando origem às ligações pendentes (*Dangling bonds* [142]).

Num semicondutor cristalino, as ordens de curto e longo alcance levam a um *gap* bem definido entre os estados ocupados da banda de valência (BV) e os estados vazios da banda de condução (BC). Já num semicondutor amorfo, está presente ainda uma ordem de curto alcance, que assegura a formação de uma região com baixa densidade de estados (DOS) eletrônicos entre a BV e a BC. Esta região, por motivos práticos, também é definida como um *gap*. Porém, a perda da ordem de longo alcance nestes materiais,

ocasionada por pequenos desvios nas distâncias e nos ângulos de ligação, causando um alargamento na BV e na BC representado, principalmente, pelo surgimento do que se chama de estados de cauda (2.18 [143]).

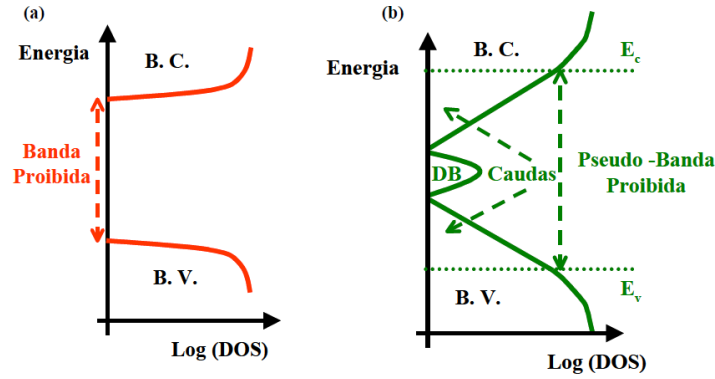


Figura 2.18: Densidade de estados para um sólido semiconductor cristalino (a) e amorfo (b). Figura retirada da tese [141].

Um sinal de ESR associado à presença de ligações pendentes de Si é, geralmente, observado, dependendo de seu estado de carga. Em amostras não intencionalmente dopadas, o nível de Fermi encontra-se próximo ao meio da banda proibida e os estados correspondentes às ligações pendentes (situados nessa região de energia) encontram-se populados, cada um, apenas com um elétron, o que os torna, conseqüentemente, paramagnéticos. Isso ocorre devido ao valor positivo da energia de correlação para esses defeitos. Em outras palavras, não é vantagem do ponto de vista energético popular duplamente os estados com energia mais baixa por causa do termo de repulsão coulombiana. Assim, na situação em que a ligação pendente é paramagnética, diz-se que ela encontra-se em seu estado neutro (D^0). Esse centro paramagnético das D^0 já é conhecida no a-Si e apresenta um valor $g = 2,0055(5)$ com forma de linha aproximadamente lorentziana e largura de linha, pico-a-pico, ΔH_{pp} , de cerca de 7 G (para cavidade com frequência de microondas $\sim 9,5$ GHz, a temperatura ambiente) [144].

Capítulo 3

Principais Técnicas Experimentais

Neste capítulo discutiremos, sucintamente, as principais técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos materiais estudados. Para caracterização magnética foram utilizadas as técnicas de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e de magnetização DC. Para caracterização morfológica foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

3.1 Ressonância de Spin Eletrônico

Esta seção é voltada ao procedimento experimental empregado na obtenção dos espectros de ressonância, bem como à descrição do funcionamento das partes de um espectrômetro usual. Para um tratamento mais completo sobre o assunto, recomendamos os trabalhos de Wilmshurst [93], Assenheim [145, 146] e Poole [147].

O espectrômetro de ESR utilizado neste trabalho é um espectrômetro comercial Bruker modelo ELEXSYS-500 do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do IFGW. Na figura 3.1 estão indicados os principais componentes do espectrômetro:

- **Ponte de microondas:** contém os componentes que geram, controlam e/ou medem a frequência e a intensidade da microonda emitida e refletida.

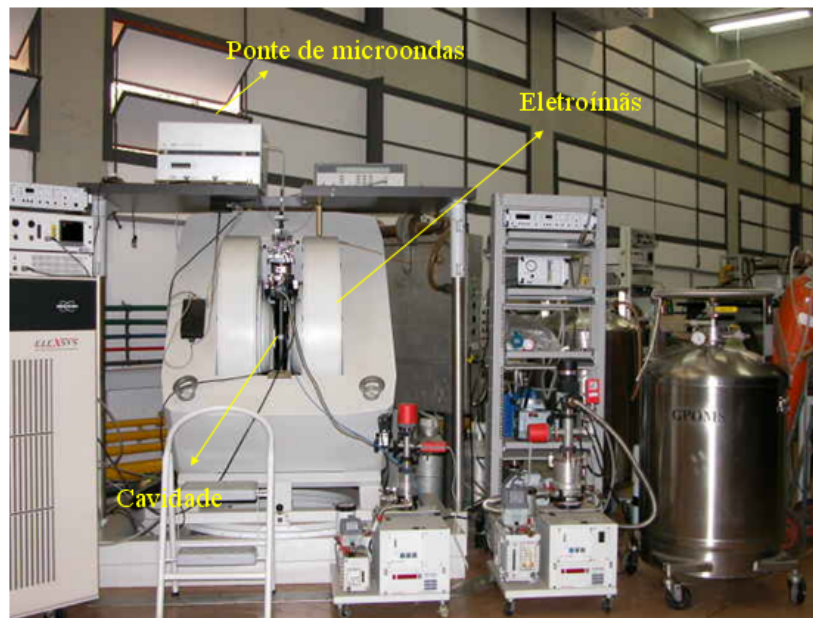


Figura 3.1: Típico espectrômetro de ESR.

- **Sistema Cavidade:** constitui a cavidade de ressonância juntamente com a guia de onda, os componentes que suportam a amostra e que direcionam e controlam a microonda incidente e refletida da cavidade.
- **Sistemas de Detecção e de Modulação:** têm as funções de monitorar, detectar, amplificar e gravar o sinal de ESR.
- **Sistema de Eletroímãs:** é o responsável por produzir um campo magnético homogêneo, estável e linearmente variável com o tempo.

O princípio do espectrômetro de ESR é, fundamentalmente, a detecção da potência absorvida pela amostra em função do campo magnético H_0 aplicado. Portanto, a descrição de seu funcionamento pode ser resumida à forma de detecção da absorção de microonda pela amostra na cavidade.

Uma radiação de microonda é gerada com uma frequência bem definida. O equipamento está preparado para operar com 4 bandas diferentes: L (1,5 GHz), S(4,0 GHz), X (9,5 GHz) e Q (34 GHz). Depois esta radiação é atenuada e levada, por uma guia de onda, até uma cavidade ressonante e com uma potência máxima de aproximadamente

200 mW. Neste trabalho utilizamos a banda-X, cuja cavidade ressonante é retangular TE_{102} .

A energia de microonda é acoplada dentro (e fora) da cavidade por um pequeno orifício chamado Íris (ver figura 3.2). O tamanho da Íris controla a quantidade de microonda que entra na cavidade e a que reflete da mesma. A Íris realiza esta função através de um cuidadoso “casamento de impedâncias” entre a cavidade e a guia de onda, por intermédio de um parafuso móvel. Para uma máxima sensibilidade do experimento, é necessário acoplar a cavidade à guia de onda criticamente. Acoplamento crítico resulta numa máxima transferência de potência entre a guia de onda e a cavidade. Para verificar esta condição, variamos a potência de microonda incidente e a posição do parafuso da íris até que não haja corrente medida no cristal detector para nenhum valor de potência incidente.

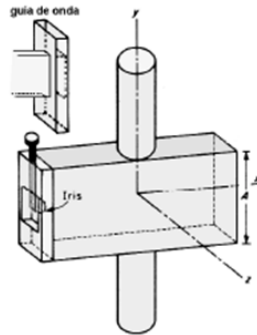


Figura 3.2: Esquema de uma cavidade retangular de ESR juntamente com a Íris.

Uma vez que o sinal de ressonância aparece como uma voltagem nos terminais de saída do detector, ele deve ser conduzido para um receptor convencional e por sua vez para o sistema de saída de dados. Para diminuir o ruído eletrônico, utiliza-se a técnica de modulação sensível à fase. A figura 3.3 ilustra a intensidade do campo magnético modulada (variada) senoidalmente a uma determinada frequência. Isso pode ser feito simplesmente adicionando um pequeno campo magnético oscilante (habitualmente 100 kHz), chamado campo de modulação.

A radiação refletida é modulada nesta mesma frequência, o que transforma o sinal de ESR com amplitude proporcional à inclinação do sinal original, resultando na derivada do sinal de absorção. Um sinal de referência é gerado com a mesma fase e frequência do campo de modulação. O detector (diodo localizado na ponte de microonda) então compara o sinal de ESR com o sinal de referência, eliminando o sinal que não possui a mesma fase e frequência do sinal de referência. Isso reduz o ruído da detecção e aumenta a sensibilidade.

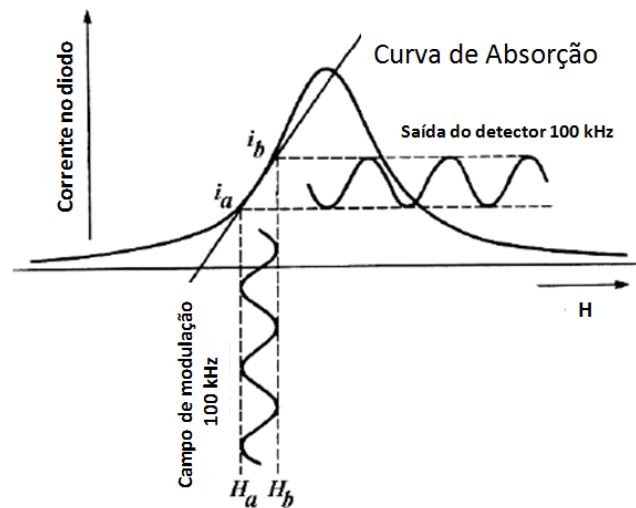


Figura 3.3: Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 KHz) na corrente de saída do cristal detector.

3.2 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização apresentadas neste trabalho foram realizadas em um magnetômetro comercial com detector SQUID da Quantum Design ($\pm 7T$). O MPMS (Magnetic Property Measurement System) possui sensibilidade para medir momento magnético da ordem de (10^{-8} emu).

Os principais componentes deste sistema de medida são (ver figura 3.4 - consultar manual para mais detalhes [148]):

- **Sistema de controle de temperatura:** controle de precisão da temperatura da

amostra no intervalo de 1,8 K até 400 K. Equipado com um forno especial, pode atingir até 800 K. Isto requer controle do fluxo de calor no espaço da amostra e o controle constante de gás para prover potência de resfriamento.

- **Sistema de controle magnético:** a corrente de uma fonte de potência bipolar proporciona campos magnéticos de -7 T até +7 T. O magneto longitudinal pode ser operado em modos persistentes ou não persistentes.
- **Sistema amplificador supercondutor SQUID:** detecta a voltagem através das bobinas.
- **Sistema de manipulação de amostra:** permite variar a amostra através das bobinas de detecção.

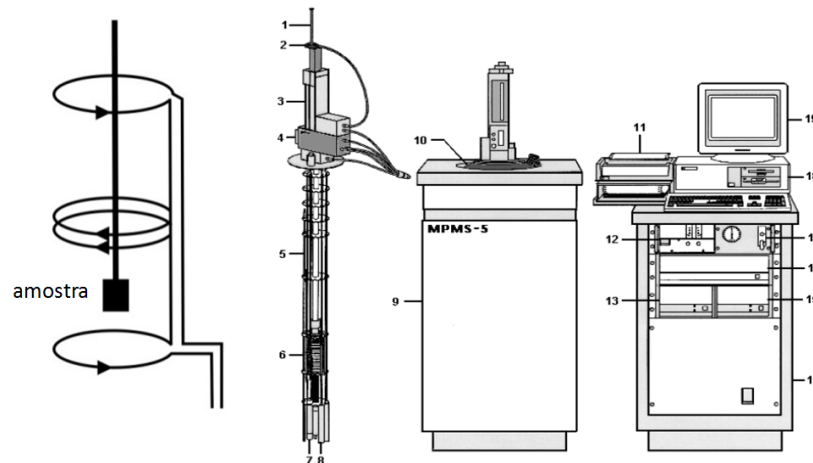


Figura 3.4: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 - Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral; 17 - Unidade de controle de fluxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

O princípio de detecção do SQUID baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. O efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual uma barreira de potencial ou junção é

supercondutora. No estado supercondutor, o circuito apresenta resistência nula, consequentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica, a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo no dispositivo com alta resolução.

A medida é realizada movendo a amostra através das bobinas de detecção supercondutoras que são localizadas fora da câmara da amostra e no centro do ímã. Quando a amostra se move através das bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. As bobinas de detecção são conectadas na entrada do SQUID formando ciclo supercondutor fechado, assim qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas de detecção produz uma mudança na corrente persistente no circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético [149].

As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID que são proporcionais ao momento magnético da amostra. A calibração do momento magnético do sistema é feita usando uma amostra padrão (Paladium) da qual se conhece sua massa e sua susceptibilidade magnética. Em nosso caso, a calibração foi feita a temperatura ambiente, medindo a susceptibilidade paramagnética do Pd ($m = 0,240$ g) sobre um intervalo de campo magnético de ± 7 T. Da inclinação obtemos a susceptibilidade ($\chi_{Pd} = M/H$), e este valor é ajustado a $5,25 \times 10^{-6}$ emu/g Oe, calibrando o magnetômetro.

Para se determinar a concentração de íons paramagnéticos nas amostras, utilizamos o ajuste para baixas temperaturas ($k_B T \ll g\mu_B H$) dado por:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \sim \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (3.1)$$

onde N/V é o número de íons por unidade de volume, $\mu_B = 9,2741 \times 10^{-21}$ erg/G

é o magneton de Bohr, e $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/K é a constante de Boltzmann e p é o número de magneton de Bohr efetivo para íons paramagnéticos [78].

Dividindo a susceptibilidade pelo número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) podemos, a partir do ajuste de Curie-Weiss, obter a constante de C, e calcularmos N (concentração de íons paramagnéticos) nas amostras.

Quando temos :

- $T_{CW} > 0$, temos uma interação ferromagnética.
- $T_{CW} < 0$, temos uma interação antiferromagnética.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) permite obter informação morfológica, estrutural e química de materiais com resolução atômica [150, 151]. Foi utilizado neste trabalho um microscópio Eletrônico de Alta Resolução HRTEM, modelo JEM-3010), operado em 300 kV, com resolução de 1,7 Å do LME-LNLS.

Um TEM utiliza um feixe de elétrons, os quais podem ser gerados a partir de um filamento termo-iônico e posteriormente acelerados até atingir altas energias entre 100–400 keV, conforme a o diagrama da figura 3.5. Os elétrons são direcionados através de lentes magnéticas e atravessam uma amostra suficientemente fina (~ 10 nm–50nm). Os elétrons espalhados e os diretamente transmitidos (não-espalhados) são novamente direcionados por uma lente magnética (lente objetiva) que permite obter um padrão de difração de elétrons (DP) e uma imagem. O DP é gerado no plano focal da lente objetiva e representa uma distribuição angular de pontos de difração, onde cada ponto é formado pelas ondas eletrônicas espalhadas em ângulos específicos (satisfazendo a condição de Bragg). A imagem é gerada no plano imagem da lente objetiva e é produzida pela interferência dos elétrons difratados e transmitidos (contraste de fase). Posteriormente, cada um desses planos pode ser projetado de forma independente sobre uma tela de fósforo ou sistema de detecção (câmara de TV, CCD) mediante lentes magnéticas (lentes

intermediárias e projetoras) que podem considerar o DP (modo difração) ou a imagem (modo imagem) como objeto a ser projetado [152].

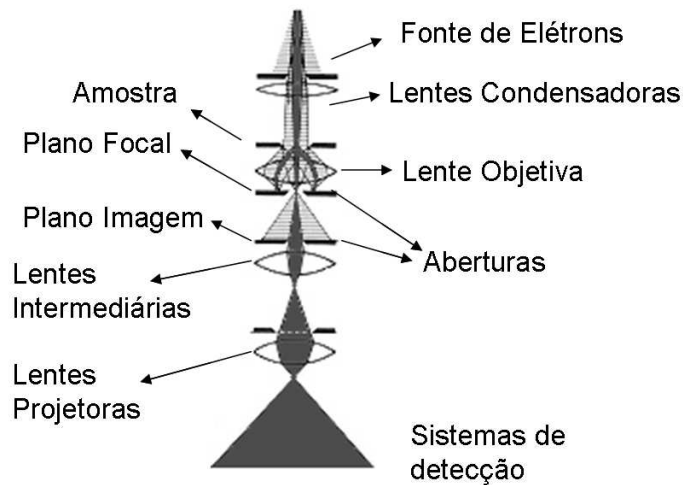


Figura 3.5: Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Cada elétron interage de forma independente com a amostra. Ao incidir na amostra a função de onda de um elétron pode ser aproximada por uma onda plana, e ao penetrar na amostra, esta onda é atraída pelo potencial atômico positivo e tunela através dos canais atômicos da rede cristalina. Ao mesmo tempo, as interações entre os elétrons nos diferentes canais atômicos levam à difração segundo a Lei de Bragg. Certificando-se de que a espessura da amostra é homogênea, aglomerados (clusters) atômicos podem ser identificados por regiões de menor contraste (se os átomos em questão são mais leves) ou de maior contrastes (caso os átomos forem mais pesados). Isso porque a interação da onda do elétron é mais forte com átomos mais pesados do que com átomos mais leves, levando a um maior contraste no primeiro caso. No entanto, uma área mais grossa formada por átomos mais leves é capaz de apresentar mesmo contraste que uma área fina formada por átomos mais pesados [153].

3.4 Síntese das nanopartículas

As NPs foram obtidas através do método químico [154, 155, 59], que é baseada em reações químicas, nas quais são utilizados precursores para obtenção das nanopartículas. Será apresentada apenas um processo como exemplo, pois os processos de sínteses das NPs de Ag:R (R = Er, Yb e Mn) e de NaYF₄:Gd são muito similares, distinguindo-se apenas nos reagentes e temperaturas utilizadas durante o processo. Para isso citaremos a preparação da nanopartícula de Ag:Er.

O processo consiste em, primeiramente, obter dois precursores: o precursor de prata e o precursor de terra-rara ou metal de transição. O precursor de prata foi preparado misturando nitrato de prata, trifenilfosfina e acetonitrila que são colocados dentro de um balão de reação, segundo a figura 3.6. A mistura é aquecida até 80 °C e mantida durante aproximadamente 10 minutos até que resulte em um pó branco que contém “sementes” de Ag.

Síntese por método químico

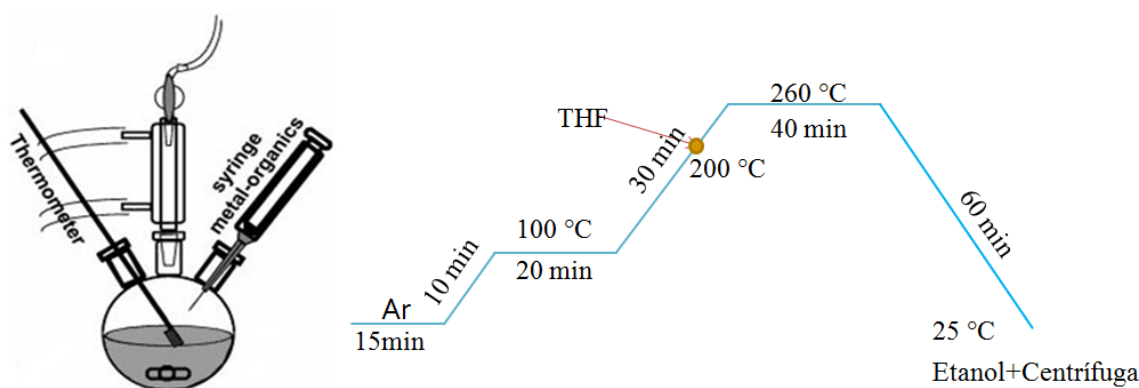


Figura 3.6: Balão com três entradas. Uma das entradas laterais é acoplada a um termômetro, a outra entrada lateral é livre para permitir a entrada de reagentes e solventes, e central é acoplada a um condensador. A figura (direita) é rampa de síntese das nanopartículas de prata dopadas com íons magnéticos (Figura adaptada da literatura [58]).

A estequiometria dos outros reagentes é baseada numa quantidade inicial de dopante, Er, por exemplo. A razão de trifenilfosfina e acetonitrila é 1 para 1 seguindo a estequiometria. É conhecido que a razão trifenilfosfina/acetonitrila também pode ser

responsável pela alteração do tamanho da partícula [156, 157], mas, a mantivemos fixa. Realizamos o controle apenas do precursor metálico/surfactantes (r_{ps}).

O precursor de Er é preparado adicionando Er_2O_3 e ácido trifluoroacético, seguindo a estequiometria e aquecendo até restar apenas um pó. Então, os dois precursores (precursor de Er e de Ag) são misturados. Essa mistura chamaremos de precursor metálico. Em seguida foi adicionada oleilamina e Ácido Oléico à mistura (precursor metálico). Todas essas soluções são colocadas dentro de um balão como a figura 3.6, no qual há um sistema de aquecimento que envolve o balão. Estes dois produtos, oleilamina e Ácido Oléico, são chamados de surfactantes ou estabilizantes ou passivantes. Os surfactantes são responsáveis pela presença de uma capa orgânica nas nanopartículas que as estabiliza evitando que elas se aglomerem [158, 159]. Os solventes e Reagentes foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

O tamanho das NPs foi controlado através da razão precursor metálico/surfactantes. Assim, deixamos sob fluxo de Argônio e sob agitação por 15 minutos, de forma homogeneizar o ambiente. Depois a temperatura é elevada a 100 °C e mantida por aproximadamente 20 minutos para que toda água seja evaporada. A temperatura é então aumentada para 260 °C que é a temperatura onde as nanopartículas são criadas. Dependendo da temperatura e do tipo de sistema, podemos mudar a fase cristalina do material. Antes de chegar a 260 °C um agente redutor é adicionado a 200 °C.

O material é mantido nessa temperatura durante 40 minutos e em seguida o sistema é resfriado até a temperatura ambiente. Após alcançar a temperatura ambiente o material é “lavado” com produto apolar, no caso etanol, para dissolver algum produto orgânico em excesso e depois é levado para a centrífuga onde o material precipitado é obtido. O material precipitado é composto de nanopartículas que nós estudamos.

Para obtermos as NPs foram realizadas, aproximadamente, cem tentativas até obtermos o sucesso. Nós estudamos $\text{Ag}:\text{R}$ ($\text{R}=\text{Er}$, Yb e Mn) com baixas concentrações ($x = 0,04$) de impurezas. Para as NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ dois “batch” de três amostras foram sistematicamente obtidos por este procedimento. O primeiro “batch” tinha três amostras de nanopartículas NaYF_4 com $r_{ps} = 1:2$ (S1), $1:7$ (S2) e $01:20$ (S3). O segundo “batch”

teve três amostras de nanopartículas dopados com 20% de Gd. Amostras de NaYF_4 com 20 % de Gd foram preparados com $r_{ps} = 1:2$ (S4), $1:7$ (S5) e $1:20$ (S6), seguindo a mesma sistemática descrita. Na tabela 4.2 (localizada no capítulo de Resultados 4) as amostras estão organizadas seguindo a razão r_{ps} .

3.5 Obtenção do número de *spins*

As intensidades das linhas de ESR foram analisadas, comparando-as com a linha de ESR de uma amostra padrão. Assim, podemos obter o número de *spins* que contribuem para o espectro de ressonância. A intensidade é obtida através da dupla integral do espectro de ESR. O padrão utilizado foi a amostra de KCl (*strong pitch*) que contém $4,55 \times 10^{15}$ *spins*/cm, $\Delta H = 3,5$ G, $S = 1/2$ e fator g igual a 2,0028 [160]. Os experimentos devem ser realizados nas mesmas condições, por exemplo, mesma amplitude de modulação, mesma potência, mesmo tempo de varredura e mesma temperatura. Quando não forem possíveis, as intensidades devem ser normalizadas.

Como a intensidade de ESR é proporcional a susceptibilidade [161] podemos escrever a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{I_A}{I_B} &\propto \frac{\chi_A}{\chi_B} \\ \frac{I_A}{I_B} &\cong \left(\frac{N_{spin}^A}{N_{spin}^B} \right) \left(\frac{g_A^2}{g_B^2} \right) \left[\frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde I_i é a intensidade do espectro de ressonância, N_{spin}^i é o número de *spins* de cada amostra, g_i é o fator de Landé de cada amostra, S_i é o momento angular intrínseco dos elétrons, e T_i é a temperatura de cada amostra. Então, a partir dessa relação, podemos calcular o número de *spins* que contribuem para o espectro de ESR.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Tratamos neste capítulo os resultados e discussões dos materiais estudados neste trabalho. Ele está dividido em quatro seções, sendo as duas primeiras correspondentes aos filmes finos amorfos de GaMnAs, GaMnN e a-Si:Re, e as duas últimas referentes às nanopartículas de Ag:R (R = Er, Yb, Mn), NaYF₄ dopado com Gd, respectivamente.

4.1 Filmes finos amorfos de GaMnAs e GaMnN

4.1.1 Introdução

Neste trabalho estudamos os materiais, GaMnAs e GaNMn, especialmente, através da técnica local ESR e também utilizamos técnicas macroscópicas como o *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) que pode variar o campo magnético de (± 7 T) da *Quantum Design*, realizando medidas de magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura.

Assim, a proposta é estudar as propriedades magnéticas dos filmes finos amorfos parcialmente cristalizados de GaAs e GaN dopados com Mn variando-se concentrações de 0,2 % a 20%. Esses filmes foram crescidos pela técnica *rf-sputtering* sobre substrato de quartzo pelos nossos colaboradores Prof. Humberto e Dr. Douglas na Unesp-Bauru, assim como as medidas de caracterização estrutural de Difração de pó de raios-X e


Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) realizadas no LNLS. Nós nos concentramos na caracterização magnética das amostras e realizamos medidas de ESR (Bruker E500) com cavidade retangular TE_{102} variando a temperatura de 300 K a 4,2 K e medidas de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético. Estudamos também filmes policristalinos de GaMnAs fornecidos pelo prof. Saul Oserof da Universidade de San Diego.

Como principal resultado, não foi possível observar nenhuma sistemática entre a largura de linha de ESR e a concentração de impureza magnética de Mn^{2+} , porém notamos que a largura de linha aumenta conforme o nível cristalino das amostras. Além disso, a largura de linha aumenta em baixas temperaturas, indicando uma correlação magnética de curto alcance entre os íons de Mn se estabelecendo nessas amostras. Como argumentaremos neste capítulo, estes resultados corroboram a idéia de que uma banda de impureza bem definida seja necessária para permitir uma maior mobilidade dos buracos para mediar as interações ferromagnéticas entre os *spins* dos íons de Mn^{2+} localizados.

4.1.2 Caracterização Estrutural

Foram realizadas medidas de ESR e de magnetização em aproximadamente 50 amostras que foram fabricadas variando as concentrações de Mn^{2+} e alguns parâmetros de crescimento, tais como a temperatura de substrato e a espessura, mostrados na tabela 4.1. Dentre essas 50 amostras, foram escolhidas 11 amostras para uma análise mais completa. Essa tabela representa os principais parâmetros de crescimento dos filmes, juntamente com as concentrações do íon de Mn^{2+} contidos na amostra. As concentrações foram determinadas pela técnica de *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX) e pelo ajuste dos dados de susceptibilidade magnética. Para maior parte das amostras, as concentrações de Mn^{2+} obtidas pelas duas técnicas concordaram entre si, que estão próximas dos valores nominais. As espessuras foram medidas pela técnica perfilometria. Para facilitar a interpretação dos resultados, essas amostras foram organizadas seguindo

Principais parâmetros de crescimento dos filmes e suas concentrações



Samples	Temperature (° C)	thickness(nm)	Mn (%)	Mn[%]EDX
SP13 GaMnAsH	20	430	3,3	3
SP14 GaMnAsH	20	1300	6	6
SP58 GaMnAsH	65	1287	2	3
SP15 GaMnAsH	20	1650	5	5
SP26 GaMnNH	20	1384,8	6	7
SP29 GaMnN	300	1000	1	0,5
SP09 GaAsH	20	436	0	
SP16 GaMnAs	200	340	0	
SP55 GaMnAs	65	1287	0,1	0,2
SP56 GaMnAsH	65	1287	0,5	0,5
SP59 GaMnAs	150	1287	0,8	

Figura 4.1: Tabela de amostras dos filmes finos amorfos com diferentes parâmetros de crescimento e concentrações obtidas pelas técnicas de magnetização e EDX. As amostras estão organizadas segundo nível de cristalinidade dos filmes, de maneira que a última amostra é de menor nível de cristalinidade.

o grau de cristalização obtida da análise de difração de pó de raios-X, de modo que a última amostra seja a menos cristalina.

Na figura 4.2 temos exemplos das amostras que foram medidas e analisadas. Essas figuras representam os experimentos de difração de pó de raios-X e de EXAFS, onde ambos os experimentos foram realizados no LNLS por colaboradores. Na figura 4.2a), a linha preta é referente ao resultado da difração do arseneto de gálio cristalino e a linha vermelha representa o arseneto de gálio amorfo. Podemos observar através do difratograma azul que os picos de difração são mais finos em relação ao vermelho (GaAs amorfo), indicando um caráter cristalino devido a incorporação do hidrogênio. Então, analisando cuidadosamente a largura dos picos de difração dos demais filmes, foi possível classificar os filmes segundo o grau de cristalinidade.

A figura 4.2 b) diz respeito ao experimento de EXAFS, que é importante para observarmos se há alguma segregação de fase. O experimento foi realizado na borda K do Ga (10367 eV) e na borda K do Mn (6539 eV), e realizado para filmes dopados e puros de GaAs. A partir das análises dessas medidas, pôde-se obter um valor de

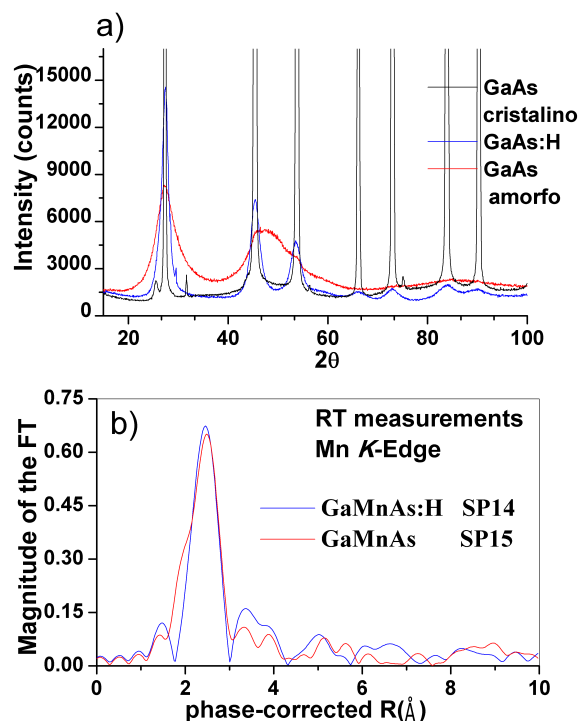


Figura 4.2: Figura a) representa medidas de difração de pó de raios-X para os filmes finos cristalino, amorfo e parcialmente cristalinizados. A figura b) representa medidas de EXAFS, magnitude da TF em função da distância da fase corrigida para os filmes SP14 e SP15. As linhas azul e vermelha são as medidas de EXAFS na borda K do Mn para os filmes de GaMnAs:H e GaMnAs, respectivamente.

aproximadamente 2,45 Å para ligações Mn-As e o mesmo valor para Mn-Ga, sendo que as ligações Ga-Mn na rede de GaAs é de 2,45 Å. Tal resultado é importante, pois sugere que Mn substitui o gálio nas amostras de GaMnAs.

4.1.3 Caracterização Magnética

A Figura 4.3 mostra um exemplo de como foram realizadas as análises de susceptibilidade em função da temperatura para todos os filmes medidos. Como a massa de material no filme é pequena, é necessária uma medida cuidadosa da contribuição do substrato que, no caso é quartzo. Para todos os filmes finos medidos, foi subtraída dos dados a contribuição do substrato, de modo que a resposta magnética encontrada é a dos filmes de GaAs dopado com íons de Mn^{2+} localizados.

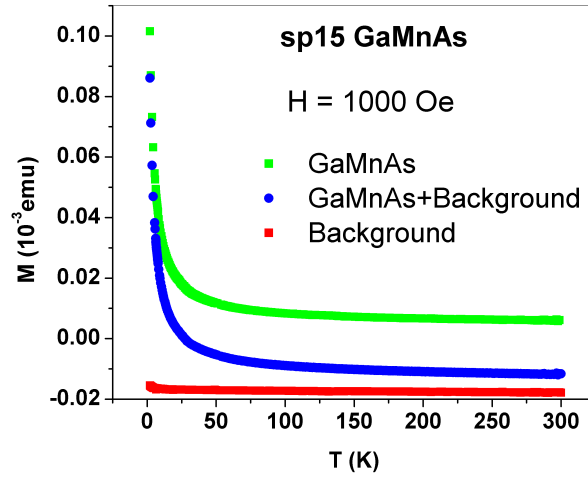


Figura 4.3: Magnetização em função da temperatura para o *Background* (vermelho), GaMnAs + *Background* (curva azul). A curva verde é a subtração das duas.

As curvas da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética, com campo magnético $H = 1000$ Oe, para vários filmes de GaAs dopados com Mn são mostrados na figura 4.4. Para todos os filmes amorfos de GaAs dopados com Mn, nenhuma transição ferromagnética foi observada. Medidas ZFC-FC¹ (*Zero Field Cooling* (ZFC)-*Field Cooling* (FC)) foram realizadas, não apresentando nenhuma irreversibilidade na magnetização entre as temperaturas de 2 K a 300 K. Isso sugere que nenhum comportamento superparamagnético[162] está presente nas amostras.

Como pode ser visto na figura 4.4, todos os filmes apresentaram comportamento paramagnético, seguindo uma Lei de *Curie-Weiss*, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_{CW})$, onde C é a constante de *Curie* (proporcional a concentração) e θ_{CW} é a temperatura de *Curie-Weiss*. Para todos os filmes, encontramos valores de θ_{CW} sempre menores que 3 K ($|\theta_{CW}| < 3$ K). Apesar dos substratos terem quase as mesmas dimensões dos filmes, a massa do substrato nem sempre era a mesma que constitui o substrato do filme, então χ_0 foi considerado no ajuste. Seus valores são da ordem de 10^{-4} emu/mol, sendo os

¹A medida consiste em resfriar a amostra até 2 K, aplicar um campo magnético (de 1000 Oe, no caso) e em seguida medir a susceptibilidade até a temperatura ambiente. Em seguida, o material é novamente resfriado até 2 K enquanto se mede a susceptibilidade magnética, desta vez com o campo magnético aplicado desde a temperatura ambiente.

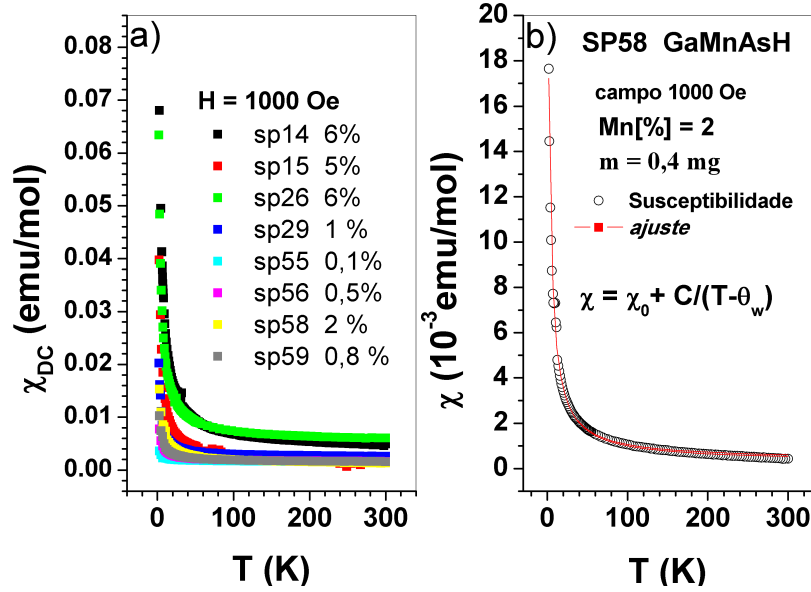


Figura 4.4: A figura a) representa as curvas de Susceptibilidade Magnética dc em função da temperatura para filmes finos amorfos de GaAs com diferentes concentrações de Mn. A figura b) representa o ajuste a partir de *Curie-Weiss*.

menores valores de $\chi(300)$ são da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} emu/mol.

O ajuste pela Lei de *Curie-Weiss* resultou em concentrações de Mn^{2+} que estão de acordo para maioria dos filmes comparados com as medidas de concentrações realizadas por EDX (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) como podemos observar pelo exemplo do ajuste realizado na figura 4.4.

Para podermos confirmar se o paramagnetismo encontrado é devido aos íons de Mn^{2+} localizados, e para estudarmos as propriedades magnéticas locais desses íons em nossas amostras, realizamos medidas de ESR para vários filmes finos amorfos e cristalinos de diferentes concentrações e parâmetros de crescimento. Nesse caso, estudamos a dependência da intensidade da linha de ESR em função da temperatura. Essa intensidade é obtida a partir da dupla integral do espectro de ESR numa dada temperatura. Notamos que a intensidade em função da temperatura escala com a curva de susceptibilidade (figura 4.5), o que indica um comportamento paramagnético desses *spins* localizados, sugerindo que os *spins* que ressonam são os mesmos que contribuem para

a curva de susceptibilidade em função da temperatura.

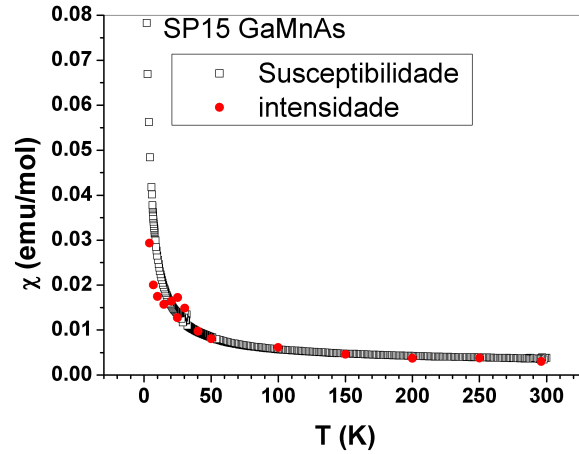


Figura 4.5: Intensidade integrada da linha de ESR normalizada pela curva de susceptibilidade magnética em $\chi(300\text{ K})$ para amostra SP15.

A figura 4.6 mostra os espectros de ESR para uma seleção de filmes que exemplifica o conjunto de resultados encontrados.

O primeiro espectro da figura 4.6 representa a medida de ESR para o filme fino cristalino, onde não observamos nenhum sinal de ESR na temperatura ambiente. Os restantes dos espectros representam ESR para filmes amorfos em diferentes concentrações, onde observamos uma linha referente aos íons Mn^{2+} com um fator g de 2,01 com larguras de linha de 300 a 800 Oe. Não foi possível observar nenhuma sistemática entre a largura de linha e a concentração de Mn. Por outro lado, notamos que a largura de linha depende do nível de cristalinidade dos filmes preparados pela técnica *rf-sputtering*.

Uma explicação qualitativa para os resultados mostrados na figura 4.6 é considerar primeiramente um monocristal, no qual temos uma rede cristalina bem definida. Nesse caso, se o espectro de ESR para o Mn^{2+} em uma amostra monocristalina tivesse a estrutura fina (devido ao campo cristalino) e a estrutura hiperfina (devido à interação com o núcleo) totalmente resolvidas, teríamos um total de trinta linhas: 6 linhas devido à interação hiperfina e 5 linhas devido ao campo cristalino.

Porém, para um filme policristalino e na presença de interações magnéticas entre os

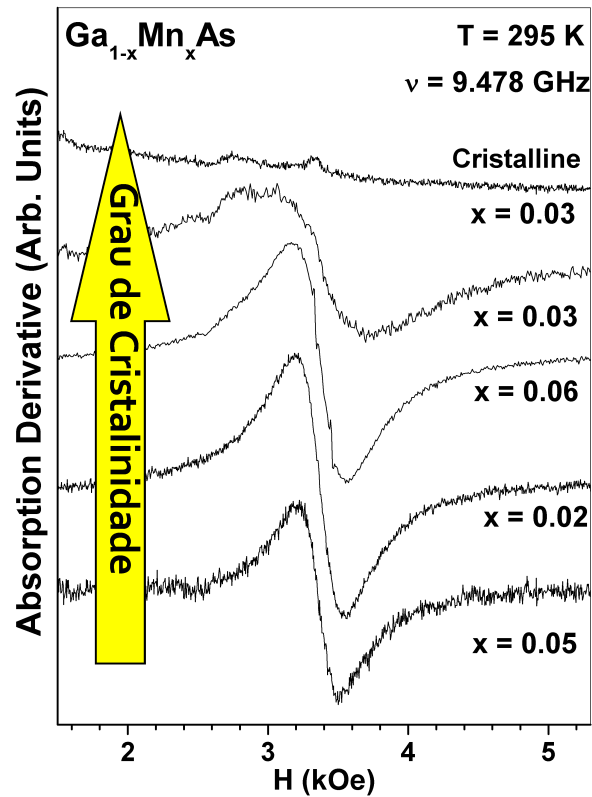


Figura 4.6: Espectro de ESR (banda-x) a temperatura ambiente para filmes finos amorfos e policristalinos

íons de Mn^{2+} , poderíamos ter um colapso de todas as linhas sob um único envelope, gerando uma única linha de ressonância, na qual a largura de linha reflete de alguma forma o comportamento das linhas contidas no envelope. Esse fenômeno é conhecido como *Exchange Narrowing*, e a largura de linha pode ser menor que a separação total das linhas causada pelo desdobramento do campo cristalino.

No entanto, essa separação pode aumentar para uma dada temperatura a ponto de não conseguirmos mais observar a linha devido ao seu alargamento, que é um dos motivos pelos quais não observamos nenhuma linha de ressonância para o filme cristalino na temperatura ambiente.

No caso de um filme amorfo, não temos uma estrutura cristalina bem definida, ou

seja, os átomos se organizam de forma aleatória em torno do íon de Mn^{2+} , e nesse limite, poderíamos imaginar que a simetria em torno do íon de Mn^{2+} é praticamente esférica, de modo que diminuiria o desdobramento do campo cristalino no espectro de ESR, possibilitando a observação de uma única linha colapsada de ESR em $g \sim 2$.

Para esses filmes finos amorfos nós temos observado um alargamento da largura de linha conforme o nível cristalino tem aumentado independentemente das concentrações do íon de Mn, como podemos observar na figura 4.7, que é a largura de linha do espectro de ESR em função da temperatura.

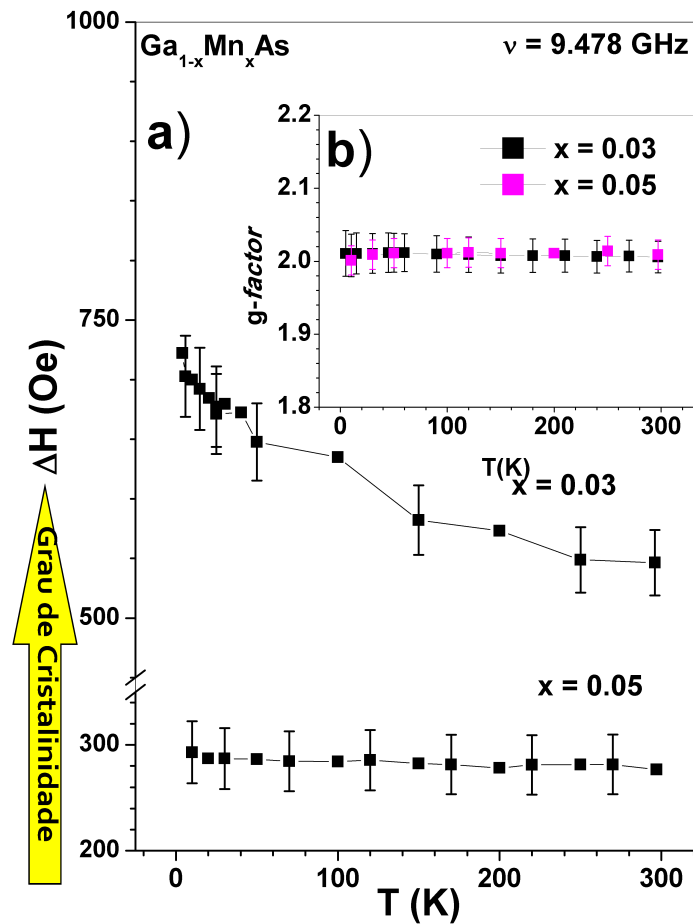


Figura 4.7: Figura a) representa a Largura de linha em função da temperatura para os filmes e a figura b) representa o fator g em função da temperatura para os filmes $\text{Ga}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{As}$ (SP 13) e $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$ (SP15).

Além disso, observamos, também, um aumento da largura de linha em baixas temperaturas para o filme com maior nível de cristalinidade, o que pode indicar uma correlação

ou um acoplamento magnético de curto alcance entre os *spins* do Mn. Também observamos pela figura 4.7 que não há nenhuma variação do fator g em função da temperatura, indicando ausência de qualquer campo interno resultante no sítio de Mn. Importante comentar que a figura 4.7 representa a medida de ESR para o filme com maior nível de cristalinidade e o filme com menor nível de cristalinidade que, para melhor visualização, as medidas com grau cristalino intermediário não foram mostradas.

Tal aumento da largura de linha de ESR pode ser explicado qualitativamente como o alargamento da largura daquele envelope, que contém a média das linhas devido às estruturas fina e hiperfina resolvidas, pois à medida que a estrutura cristalina vai se resolvendo um potencial cristalino com simetria bem definida passa a se estabelecer em cada sítio do manganês. Ou seja, conforme o potencial cristalino vai se estabelecendo a interpretação é levada para a interpretação da amostra policristalina, onde o sinal de ESR é tão largo que não conseguimos observá-lo.

Esse resultado deixa evidente a correlação entre a cristalinidade e o desenvolvimento das interações magnéticas nos filmes de GaAs dopados com Mn. Mas, poderíamos pensar: “no filme amorfo, a distância média entre os íons de Mn é a mesma que no filme cristalino? Será que isso poderia ser o suficiente para estabelecer o ferromagnetismo? Pois há buracos!” Porém, tais buracos só existem localmente, e não podem se propagar para mediar uma interação magnética de longo alcance.

Logo, esses resultados corroboram a idéia de que uma banda de impureza bem definida seja necessária para permitir maior mobilidade dos buracos, induzida pela introdução de Mn, sendo esses buracos os responsáveis por intermediar a interação ferromagnética entre os íons de manganês localizados.

Para os filmes cristalinos, apesar de nenhum sinal de ESR ter sido observado no estado paramagnético, modos ferromagnéticos foram observados para filmes abaixo de T_C . A figura 4.8 representa a medida de ESR para o filme fino cristalino de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,03$), com o campo magnético aplicado perpendicular ao plano do filme. Nota-se a partir dessa figura a presença de modos ferromagnéticos para temperaturas abaixo de 50 K. Observamos também que à medida que a temperatura diminui, o fator dema-

gnetizante aumenta, provocando o deslocamento do campo de ressonância para altos campos.

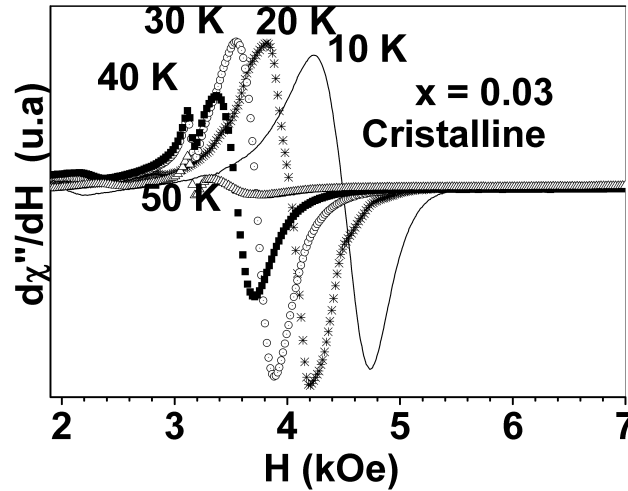


Figura 4.8: Derivada da absorção em função do campo magnético para diferentes temperaturas.

Medidas com o campo magnético paralelo e perpendicular à superfície do filme também foram realizadas e são mostradas na figura 4.9. Esse resultado mostra uma típica anisotropia de modo ferromagnético, o que indica uma forte demagnetização para o campo magnético perpendicular à superfície do filme, caracterizando o ordenamento magnético para $T \leq 50$ K.

Realizamos, também, medidas e caracterizações semelhantes nos filmes de GaN dopados com Mn. Da mesma forma observamos o fator g independente da temperatura, o que indica ausência de qualquer campo interno resultante no sítio de Mn. A largura de linha em função da temperatura mostra claramente que a largura de linha depende do nível de cristalinidade para filmes amorfos. Análises semelhantes foram realizadas para curvas de susceptibilidade em função de temperatura, onde não foi observada qualquer transição de fase ferromagnética nessas medidas.

A concentração de íons de Mn foi obtida da mesma forma que os filmes de GaMnAs, utilizando a Lei de *Curie-Weiss*. Na figura 4.10, temos os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para os filmes mencionados.

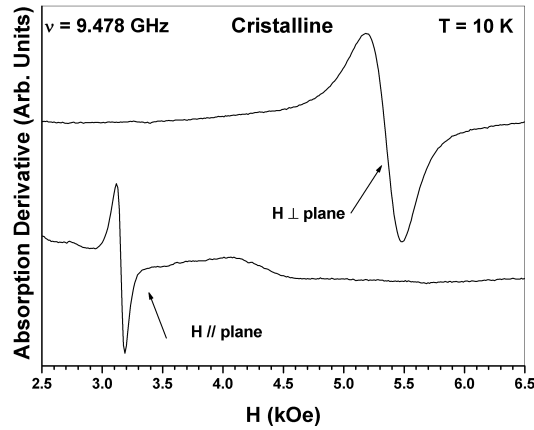


Figura 4.9: Anisotropia do modo ferromagnético para o filme cristalino $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,03$) em $T = 10$ K.

Observamos para o filme cristalino GaAs dopado com Mn um *loop* ferromagnético com saturação máxima de $M_S \approx 18$ emu/g, como pode ser visto em outras literaturas [25, 163]. Já os filmes amorfos de GaAs dopados com Mn apresentam um comportamento paramagnético.

Porém, para essas amostras de GaMnN, nós podemos observar um *loop* ferromagnético a partir de 50 K, tal comportamento é diferente das amostras de GaAs crescidas pela mesma técnica de *rf-sputtering*, que durante todo intervalo de temperatura (300K a 2K) o comportamento foi tipicamente paramagnético. Provavelmente as amostras de GaN já apresentam uma banda mais bem definida, permitindo que buracos intermediem o ferromagnetismo nessas amostras apresentando mais portadores livres. De fato, segundo o modelo, o GaN é mais promissor para apresentar T_C ambiente, conforme o modelo de Dietl [24].

4.1.4 Considerações Finais

Realizamos estudos das propriedades magnéticas locais e macroscópicas através de experimentos de ESR e de magnetização para filmes finos amorfos e cristalinos de GaAs e GaN dopados com Mn.

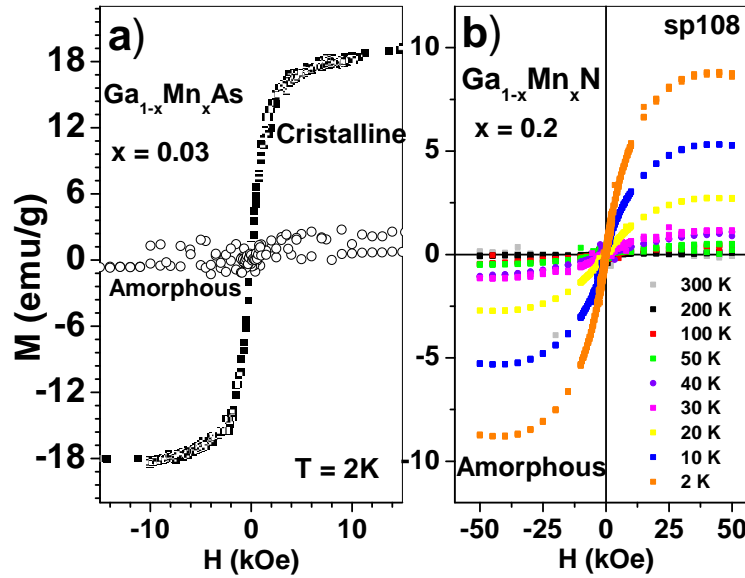


Figura 4.10: Figura a) ilustra medida de magnetização em função do campo magnético em $T = 2\text{ K}$ para filme cristalino e amorfo de GaAs dopado com Mn e a figura b) mostra medidas de $M \times H$ para o filme amorfo de GaMnN para diferentes temperaturas.

Nós observamos ausência de ordenamento ferromagnético para todos os filmes finos amorfos GaAs e GaN dopados com Mn ao contrário dos filmes cristalinos. Porém, foi observada uma linha em $g \sim 2,01$ associado ao Mn^{2+} para o filme fino amorfo e a linha se manteve inalterada com a temperatura, indicando ausência de qualquer campo interno no sítio de Mn.

Não observamos nenhuma sistemática entre largura de linha e concentração de impureza, porém notamos uma correlação entre a largura de linha e o nível de cristalinidade dos filmes de GaAs e GaN dopados com Mn. Quanto maior o nível de cristalinidade dos filmes, maior é a largura de linha. Além disso, a largura de linha aumenta em baixas temperaturas, indicando que uma correlação magnética de curto alcance entre os *spins* localizados de Mn^{2+} está se estabelecendo nessas amostras.

Um comportamento similar foi encontrado também nas amostras de GaN dopadas com Mn, mas foi possível observar um *loop* ferromagnético a partir de 50 K, indicando a presença de um comportamento magnético se estabelecendo para materiais baseados em

GaN. Provavelmente, as amostras de GaN já apresentam uma banda mais bem definida permitindo que buracos intermediem o ferromagnetismo nessas amostras e apresentem mais portadores livres para esse fim.

Portanto, nossos resultados parecem indicar a importância de um arranjo cristalino de longo alcance no desenvolvimento das interações microscópicas entre os íons de Mn^{2+} . Esse resultado corrobora a idéia geral de que uma estrutura de bandas bem definida seja necessária para permitir uma maior mobilidade dos buracos, induzidos pela dopagem de Mn, os quais seriam os responsáveis por mediar as interações ferromagnéticas entre os *Spins* dos íons de Mn^{2+} localizados.

4.2 Filmes finos amorfos de a-Si:RE (RE = Y^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Lu^{3+})

4.2.1 Introdução

Neste trabalho, relatamos experimentos de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e de espalhamento *Raman* em filmes de a-Si dopados com diferentes RE (a-Si: RE = Y, Gd, Er e Lu) e concentrações para explorar os efeitos estruturais e eletrônicas devido a dopagem de RE's, estudando a interação das RE's com a densidade de ligações pendentes neutras (D^0) presentes nos filmes de a-Si:RE.

É importante comentar que estudos da interação das RE's com a densidade de ligações pendentes neutras foram reportados na literatura [164] e, também, foram estudadas anteriormente em nosso grupo pelo Dr. M. S. Sercheli [165, 166, 167] durante seu doutorado. Mas nenhum destes trabalhos ainda haviam explorados a evolução dos resultados em função de diferentes concentrações de terras-raras. Assim, neste trabalho, estudamos o efeito de redução na densidade de estados ligações pendentes (D^0) nos filmes Si dopados com diferentes espécies de RE's em função das diferentes concentrações. Os filmes a-Si_{1-x}RE_x (RE = Y^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Lu^{3+}) foram preparadas pela técnica de crescimento de filmes finos *RF-sputtering* e estudados pela técnica espectroscópica ESR

e experimentos de espalhamento *Raman*. De acordo com nossos resultados, a dopagem com RE reduz a intensidade do sinal de ESR dos estados D⁰ com uma dependência exponencial da concentração de RE's.

Além disso, a redução produzida pelos íons magnéticos de RE's, Gd³⁺ e Er³⁺ é notavelmente maior do que o provocado pelos íons não magnéticos de RE's, Y³⁺ e Lu³⁺, o que nos levou a sugerir um acoplamento tipo troca (*Exchange-like*) entre o *spin* da RE's³⁺ magnéticas e de *spin* de ligações pendentes neutras do Silício.

4.2.2 Descrição das amostras e experimento de espalhamento *Raman* em filmes finos amorfos de a-Si:RE (RE = Y³⁺, Gd³⁺, Er³⁺ e Lu³⁺)

Os materiais de a-Si:RE foram preparados através da técnica de *rf-sputtering* por nossos colaboradores, Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta e pelo Dr. Fabio Ferri, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), na cidade de São Carlos-SP, os quais também foram responsáveis pela realização das medidas de espalhamento *Raman* nessas amostras.

O filmes finos amorfos de a-Si:RE foram crescidos pela técnica de *rf-sputtering* para diferentes concentrações de terras-raras em uma câmara de alto vácuo (2×10^{-6} Torr), utilizando frequência de 13,56 MHz.

O alvo de Si e os alvos de RE foram de alta pureza com, respectivamente, 99,999 % e 99,9 %. O alvo de Si é coberto, randomicamente, com pequenos pedaços de terra-rara. Em todas as deposições foram usados substratos de quartzo de alta pureza para medidas de ESR, e substratos de Si cristalino polido para medidas de caracterização ótica. Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura de aproximadamente 70 °C sob uma pressão constante, de aproximadamente, 5×10^{-3} Torr de Ar.

A principal função do Argônio é arrancar partículas do alvo sólido, onde os íons (Ar⁺ em sua maioria) são acelerados em direção ao alvo por uma diferença de potencial e, por transferência de momento, as partículas da superfície do alvo são extraídas e

“pulverizadas” sob forma de vapor. Uma vez removidas, as partículas do alvo são projetadas em todas as direções no interior da câmara de vácuo. Uma porção destas partículas chega ao substrato e dá origem ao filme.

Foram crescidos filmes finos amorfos de Si dopados com terras-raras (Y, Gd, Er e Lu) com diferentes concentrações, assim como filmes puros de Si utilizamos como comparação. As concentrações de RE's foram determinadas a partir da área relativa RE-Si (A_{RE}/A_{Si}) e comparadas com as concentrações obtidas pela técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento *Rutherford* (RBS). Esses filmes foram depositados em substratos de quartzo e têm aproximadamente 5 mm x 2,5 mm e uma espessura média de 1 μm , resultando num volume de aproximadamente 10^{-5} cm^3 , com massa em torno de 0,01 mg e densidade média é de $4 \times 10^{22} \text{ at./cm}^3$.

Para confirmarmos a estrutura amorfa de todos os filmes de a-Si:Re, foi utilizado experimento de espalhamento *Raman* à temperatura ambiente, usando um laser de Ar com linha de 488,0 nm. A figura 4.11 representa o espectro de espalhamento *Raman* para os filmes de a-Si:Y e a-Si:Gd com diferentes concentrações e é um exemplo das análises e comportamentos de todas as amostras de Si:RE (RE = Y, Gd, Er e Lu). Observa-se, claramente, um sinal fraco e largo, com centro em 480 cm^{-1} que corresponde ao modo transversal-ótico (modo TO) de uma rede de a-Si altamente desordenada. Esses resultados evidenciam a estrutura amorfa dos filmes para todos as dopagens de íons de terras-raras estudadas em diferentes concentrações [166, 168].

4.2.3 Medidas e análises de ESR

Realizamos experimentos de ESR para os filmes finos amorfos a-Si:RE (RE = Y, Gd, Er e Lu) e em amostras de a-Si (pura) para efeito de comparação. A figura 4.12 ilustra medidas de ESR para amostras com $x \approx 0,2 \%$, representando todos os experimentos realizados em outras concentrações de terras-raras. Pode-se notar a diferença de intensidades dos espectros de ESR para cada tipo de filme. O sinal de ESR do substrato também é mostrado para comparação, no qual todos os espectros dos filmes

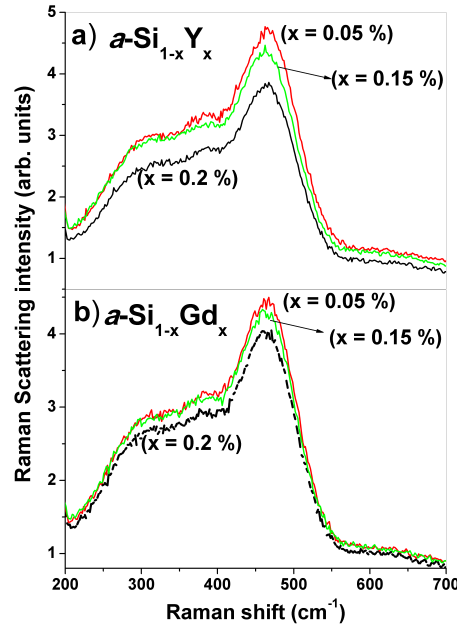


Figura 4.11: Espectro de espalhamento *Raman* à temperatura ambiente para filmes de a-Si:RE dopados com: a) RE = Y³⁺ e b) RE = Gd³⁺. O sinal fraco e largo em 480 cm⁻¹ é característico de uma rede a-Si altamente distorcida [166, 168].

foram subtraídos do espectro de quartzo.

Todas as amostras apresentam uma única linha, tipicamente, da forma *Lorentziana* em $g \sim 2$ que é característica de um sinal de ligações pendentes neutras (D^0). De acordo com estes dados a terra-rara dopante reduz a densidade de estados (D^0) de ligações pendentes neutras (*Dangling Bonds*) que é verificada através da diminuição da intensidade do sinal da ESR. Essa redução produzida pelas terras-raras magnéticas de Gd³⁺ e Er³⁺ é notavelmente maior do que a causada pelas terras-raras não magnéticas Y³⁺ e Lu³⁺. Isso é, de fato, um resultado inesperado, pois espera-se que a dopagem de semicondutores aumente a densidade de defeitos e estes efeitos não são dependentes do *spin* do dopante [38].

Com a finalidade de investigar o efeito da dependência do *spin* do dopante no filme fino amorfo de um semicondutor, nós estudamos a redução da densidade de estados D^0 em nossos filmes de Si em função da concentração e de diferentes espécies RE's. O número de estados D^0 para um determinado filme foi calculado a partir da intensidade

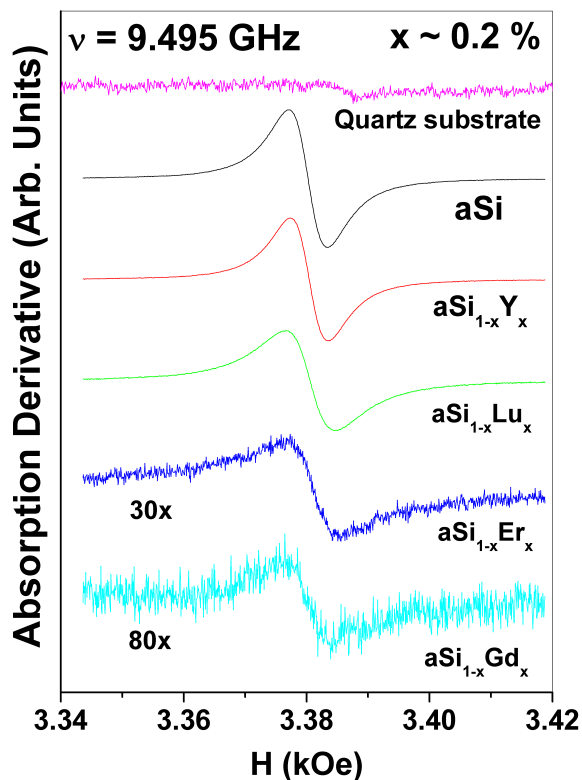


Figura 4.12: Espectro de ESR à temperatura ambiente na banda-x ($\nu = 9,495$ GHz) dos filmes de a-Si com diferentes terras-raras. O espectro de ESR do substrato, também, foi incluído para efeito de comparação.

ESR, sendo obtida a partir da dupla integral do espectro de ESR, que é mostrada na figura 4.12 para diferentes concentrações e comparada com uma amostra padrão (*Strong-pitch-KCl*), na qual há um número conhecido de *spins*.

As densidades dos estados D^0 foram obtidas dividindo-se o número de estados pela área do filme. A tabela 4.1 mostra os parâmetros experimentais obtidos para os filmes finos a-Si:RE.

As densidades de estados de ligações pendentes neutras (D^0) para todos os filmes dopado de a-Si estudados neste trabalho à temperatura ambiente foram normalizadas pelo valor da densidade de estados de (D^0) do a-Si (puro) ($D^0_{a-Si} = 5,2(2) \times 10^{15}$ *spin/cm*²). As densidades de estados (D^0) para cada terra-rara dopante em função da concentração estão representados na figura 4.13. Intrigantemente, de acordo com a Fi-

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais referentes aos filmes finos amorfos de *a*-Si:RE.

Filmes	área RE mm ²	Concentração RE (at%)	ΔH_{pp} Oe	<i>Fatorg</i>	densidade D ⁰ cm ⁻²
<i>a</i> Si	0	0	7(1)	2,002(2)	5,2(2) x 10 ¹⁵
<i>a</i> Si:Gd	7	0,05(5)	8(1)	2,002(2)	1,6(2) x 10 ¹⁴
<i>a</i> Si:Gd	19	0,2(1)	7(1)	2,002(2)	4,6(2) x 10 ¹³
<i>a</i> Si:Er	6	0,05(5)	10(1)	2,004(3)	1,7(2) x 10 ¹⁵
<i>a</i> Si:Er	25	0,2(1)	8(1)	2,004(2)	2,0(2) x 10 ¹⁴
<i>a</i> Si:Lu	5,5	0,05(5)	7(1)	2,004(2)	5,0(2) x 10 ¹⁵
<i>a</i> Si:Lu	84	1,0(3)	9(1)	2,004(3)	1,8(2) x 10 ¹⁵
<i>a</i> Si:Y	5	0,05(5)	7(1)	2,004(2)	4,8(2) x 10 ¹⁵
<i>a</i> Si:Y	97	1,0(3)	6(1)	2,004(2)	3,8(2) x 10 ¹⁵

gura 4.13, pode-se observar uma diminuição dos estados D⁰ em função da concentração para cada dopante (RE), apresentando um **decaimento exponencial em função da concentração de RE**. As linhas sólidas ilustram os melhores ajustes aos dados usando a expressão $D^0/D^0_{a-Si} = \exp(-x/x_c)$, onde os x_c obtidos dos ajustes são: $x_c = 0,014(5)$ %, $x_c = 0,04(1)$ %, $x_c = 0,77(1)$ % e $x_c = 3,3(1)$ %, para Er = Gd³⁺, Er³⁺, Lu³⁺ e Y³⁺, respectivamente. Nota-se que quanto menor x_c mais rápido é o decaimento das D⁰.

É interessante notar que os dados da figura 4.13 revelam algumas tendências quanto ao tamanho do íon e a diferença na carga iônica e *spin*. Por exemplo, comparando o decaimento D⁰ para os dopantes não magnéticos (Y³⁺ e Lu³⁺), a dopagem com a terra-rara Lu³⁺ provoca uma redução mais rápida da D⁰ do que com a dopagem da terra-rara Y³⁺.

O íon Y³⁺ tem um tamanho iônico mais próximo do elemento Si⁰ e, portanto, esses resultados indicam que a depleção da D⁰ é causada, parcialmente, pelas mudanças locais induzidas pelo tamanho e/ou coordenação dos íons de RE's [169]. Mais importante ainda, o decaimento de D⁰ é, significativamente, mais rápido para os íons de RE's magnéticas (Gd³⁺ e Er³⁺) do que para os íons de RE's não-magnéticas (Y³⁺ e Lu³⁺).

Estes resultados sugerem que a eficiência do decaimento devido aos íons magnéticos

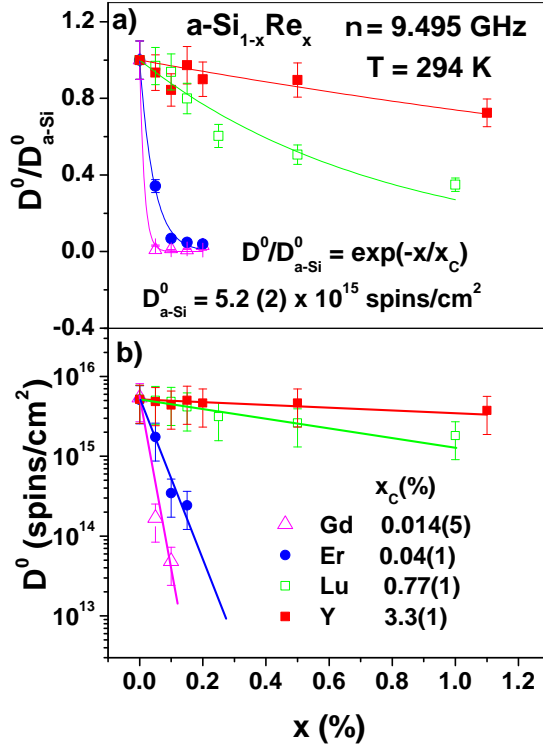


Figura 4.13: a) Densidade de estados de ligações pendentes neutras normalizada ($D^0/D^0_{a\text{-Si}}$) em função da concentração e b) Densidade de estados de ligações pendentes (D^0) (cm^{-2}). As linhas sólidas ilustram os melhores ajustes aos dados usando a expressão $D^0/D^0_{a\text{-Si}} = \exp(-x/x_c)$, onde os x_c obtidos dos ajustes são: $x_c = 0,014(5) \%$, $x_c = 0,04(1) \%$, $x_c = 0,77(1) \%$ e $x_c = 3,3(1) \%$, para $\text{Er} = \text{Gd}^{3+}$, Er^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} , respectivamente.

esteja relacionada com a parte de *spin* do momento angular total J das RE's. O mecanismo responsável pelo acoplamento tipo troca (*Exchange-like*) de Heisenberg, $H \sim -J_{\text{RE-DB}} \mathbf{S}_{\text{RE}} \mathbf{S}_{\text{DB}}$, entre o *spin* da RE^{3+} , \mathbf{S}_{RE} , e o *spin* dos estados D^0 , \mathbf{S}_{DB} . Este tipo de acoplamento é geralmente governado pelo fator de *de Gennes* $[(g_J - 1)^2 J(J + 1)]$ no caso em que não há “quenching” do momento angular orbital da RE e pelo fator de *spin* $S(S + 1)$ no caso de “quenching” do momento angular da RE.

Observe que o fator de *de Gennes* e fatores *spin* assumem seus maiores valores para o íon de Gd^{3+} ($J = S = 7/2$) [166]. A importância desses fatores foi já observada em compostos supercondutores dopados com RE através da supressão de T_c , devido à quebra dos pares de *Cooper* causado pelo mecanismo de interação de troca entre *spins* dos elétrons de condução e os íons de RE (mecanismo *Abrikosov-Gorkov*) [170, 171].

Nós sugerimos que um acoplamento de troca leva a uma sobreposição das funções de ondas das D^0 e das funções de ondas $4f$ das RE's, e isto pode deslocar e alargar a linha sinal da D^0 obtida do experimento de ESR linha, ficando além dos nossos limites de detecção do sinal. Estes resultados também são consistentes com o trabalho sobre a diminuição das ligações pendentes neutras, D^0 , pela dopagem de RE's nos filmes finos amorfos de SiN [166].

4.2.4 Considerações Finais

Realizamos experimentos de ESR e de espalhamento *Raman* em filmes finos de silício amorfo dopado com RE. Os filmes foram crescidos por *rf-sputtering* e estudados por essas técnicas. Foi verificado que os íons de RE's são incorporados na matriz hospedeira de Si, predominantemente, na forma trivalente, e que os filmes de a-Si exibem densidades de $D^0 \sim 10^{15}/\text{cm}^2$ que são fortemente reduzidas pela dopagem com RE. O decaimento da densidade de estados D^0 é maior para os íons magnéticos de Gd^{3+} e Er^{3+} , o que nos levou a sugerir um mecanismo tipo de troca (*exchange-like*) entre os *spin* das RE's³⁺ magnéticas e o *spin* das ligações pendentes neutras do silício amorfo.

Finalmente, constatamos que a redução dos estados D^0 com a dopagem de RE apresenta um decaimento exponencial em função da concentração de RE's. Estes resultados sugerem a formação de um complexo extremamente estável de a-Si:RE com um caráter dependente *spin*.

4.3 Nanopartículas de Ag:R (R = Er, Yb e Mn)

4.3.1 Introdução

A proposta é estudar as nanopartículas de Ag dopadas com íons magnéticos, Ag:R (R = Er, Yb e Mn). A síntese das nanopartículas metálicas de Ag:R (R = Er, Yb e Mn) foi realizada através do método químico [154],[155], do qual nós obtivemos um pó como produto final. A seção 3.4 relata o processo de síntese desses materiais.

Realizamos também a caracterização estrutural e morfológica nesses materiais através das técnicas de Microscopia Transmissão Eletrônica (TEM). Os equipamentos utilizados foram o LME-HRTEM (JEM-3010) e o de Difração de pó de Raios-x (XRD), com $\lambda = 1,78922 \text{ \AA}$, na linha D10B-XPD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (em colaboração com o Dr. J. M. Vargas) (ver seção 4.3.2).

Para caracterização magnética utilizamos magnetômetro *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) da *Quantum Design* que pode variar o campo magnético de ($\pm 7 \text{ T}$) para medir magnetização e o espectrômetro da Bruker (E500) com cavidade retangular TE₁₀₂ para medidas de ESR (ver seção 4.3.3). Os resultados das propriedades magnéticas encontrados no sistema de nanopartículas foram comparados com os resultados já estudados no sistema *bulk*. Finalmente, na seção 4.3.4 são descritas as considerações finais a respeito desse tópico estudado.

Como principal resultado, os experimentos de ESR mostraram que não há deslocamento do fator- g e nem relaxação *Korringa* devido a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados dos íons magnéticos (d ou f) e os momentos de *spin* dos elétrons de condução, sugerindo que a interação de troca ou o seu produto com a densidade de estados no nível de Fermi, ($J_{fs} \cdot \rho(E_F)$), é ausente em Ag:R na escala nanométrica.

4.3.2 Caracterização Morfológica e Estrutural

Para caracterização morfológica e estrutural deste sistema, apresentamos os resultados obtidos da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Difração de pó de Raios-X realizadas no LNLS. A figura 4.14 representa as imagens obtidas da técnica TEM realizadas para Ag dopada com Er, sendo essa figura um exemplo do que foi realizado para amostras de Ag:Er, Ag:Yb e Ag:Mn.

Podemos observar pelas imagens de TEM as estruturas de nanopartículas correspondentes aos múltiplos domínios cristalinos dentro da nanopartícula. Isso é indicado através de diferentes planos atômicos dentro de cada nanopartícula. Nestas figuras

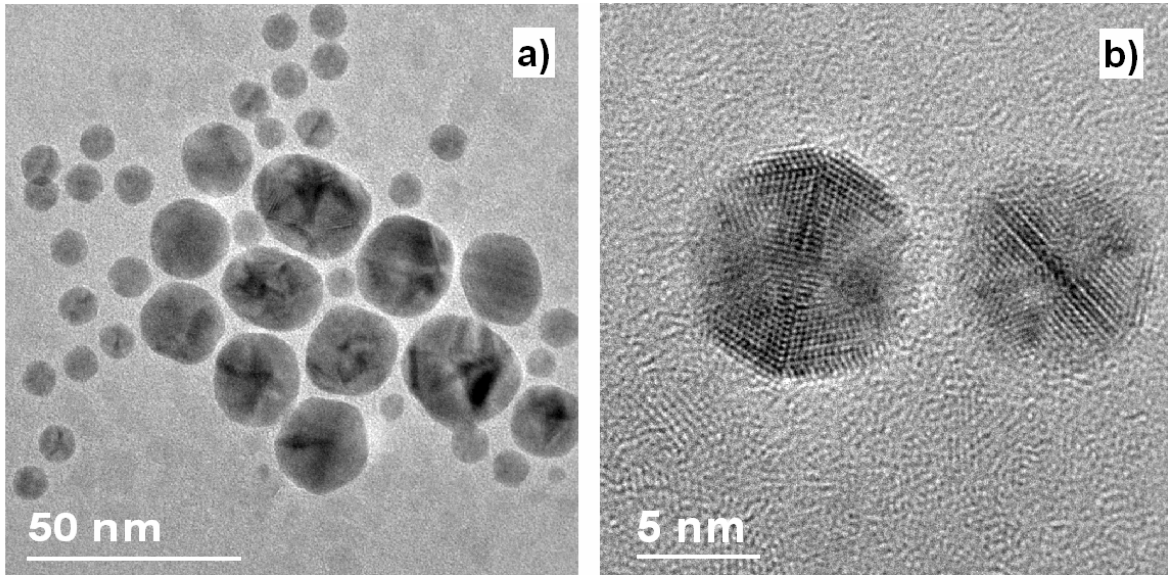


Figura 4.14: Imagens do TEM 1a) e imagens de alta resolução 1b) das nanopartículas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Er}_x$ ($x = 0,04$). As imagens a estrutura das NPs correspondentes aos múltiplos domínios cristalinos.

observamos também um formato aproximadamente esférico para as nanopartículas.

Na figura 4.15 (esquerda) mostramos um histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ag:Er (com poucos % de impureza magnética), no qual o tamanho médio foi obtido aproximando as partículas para um formato esférico e analisando cerca de 300 nanopartículas. O valor médio do tamanho da nanopartícula foi de aproximadamente 9,00 nm com dispersão de 0,25. O ajuste foi utilizado para descrever a polidispersão das partículas pequenas e algumas também agregadas de difícil medição. A figura 4.15 (direita) representa medidas de difração de pó de raios-x tanto para o sistema de nanopartículas como para o sistema *bulk* (policristal) em função do módulo do vetor de espalhamento $s = 2\sin\theta/\lambda = 1/d$ (d é distância interplanar, θ é a metade do ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda incidente).

Os principais picos em $s = 0,42 \text{ \AA}^{-1}$ e $s = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$ são indexados como os planos (111) e (200) da prata, respectivamente. Os dois picos presentes no sistema de nanopartículas são devido à presença de defeitos já observados na literatura em sistema de nanopartículas de prata e não são observados no sistema *bulk* [172],[173]. Também, estimamos o tamanho das nanopartículas utilizando a fórmula de Scherrer [174, 175],

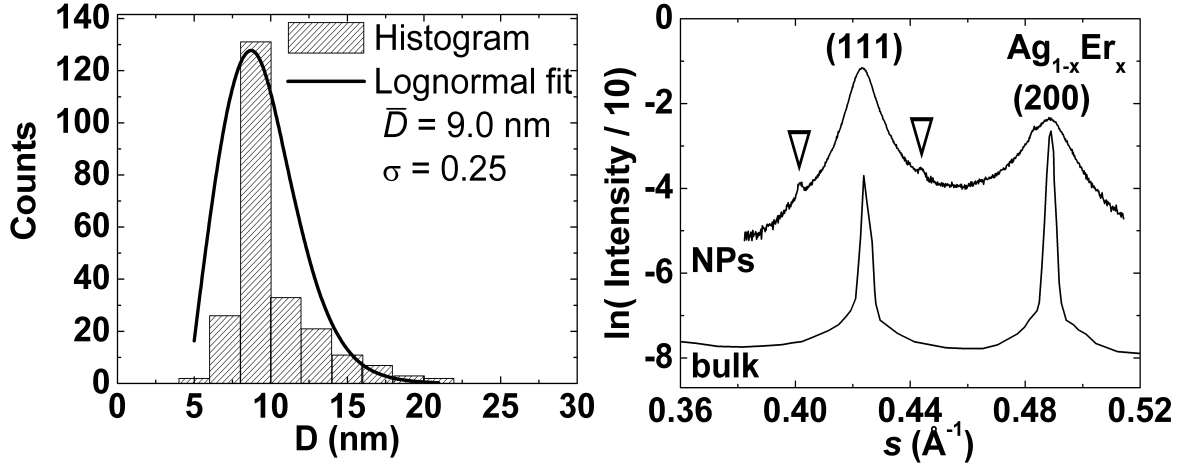


Figura 4.15: A figura (esquerda) é o histograma dos tamanhos das partículas, onde a linha sólida mostra o ajuste realizado pela Log-normal. A figura (direita) é a difração de pó de raios-x realizadas para o *bulk* e NPs. Os triângulos são picos referentes a defeitos nas NPs.

que leva em conta a largura à meia altura do pico da difração, do comprimento de onda e do ângulo θ , como sendo de aproximadamente 7(1) nm, que é muito próximo do tamanho obtido pela análise das medidas de TEM.

4.3.3 Caracterização Magnética

Como parte das caracterizações magnéticas, realizamos inicialmente com as medidas de ESR para as amostras de Ag:Er tanto para o sistema *bulk* ($x = 0,01$) como para o sistema de nanopartículas ($x = 0,04$) na temperatura de 4,2 K, conforme a figura 4.16. Para o sistema *bulk* nós observamos uma única linha de ESR da forma *Dysoniana*, *Skin Depth* $\ll D$ (tamanho da amostra) [176], com $g = 6,83(4)$ (o valor de g é obtido de um ajuste, no qual é corrigido pela dispersão) que tem momento local com estrutura hiperfina não resolvidas ².

Essa linha de ESR surge do *splitting* de um multipletto no estado fundamental $J = 15/2$, representado por um dubleto de Kramer Γ_7 devido a um campo cristalino cúbico. Porém, no sistema de nanopartículas podemos observar pelo espectro de ESR a estrutura hiperfina resolvida para o Er^{3+} , em que a linha tem a forma *Lorentziana*

²Devido à interação entre *spins* eletrônicos e *spins* nucleares.

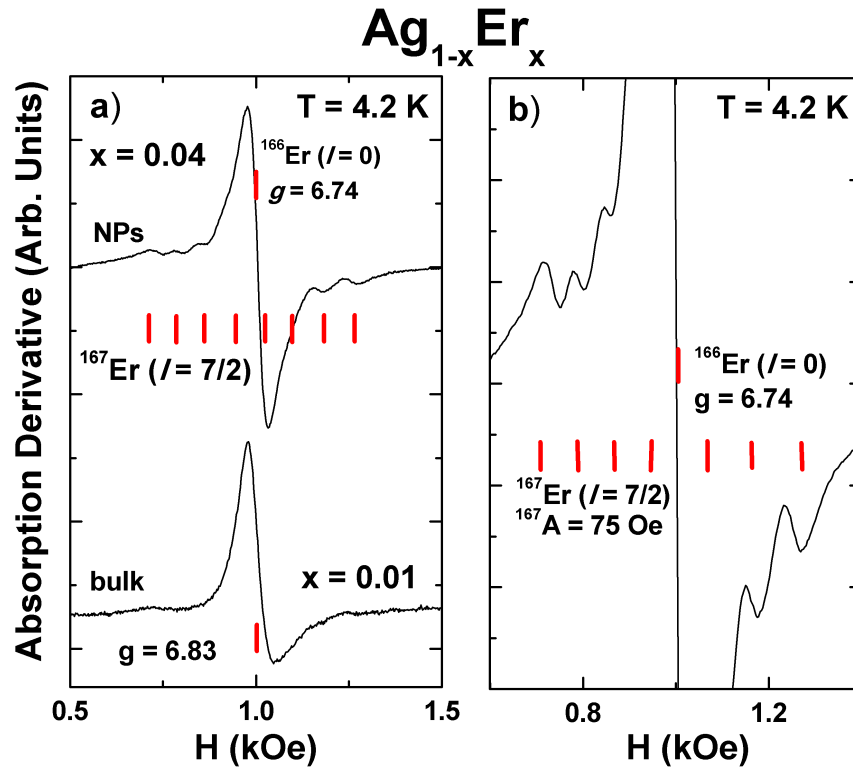


Figura 4.16: Espectro de ESR para Ag:Er em NPs e *bulk* à temperatura de 4,2 K e $\nu = 9,50$ GHz. A estrutura hiperfina do Er^{3+} para as NPs, indicadas pelos traços verticais vermelhos.

(*skin depth* \gg D) com $g = 6,74(4)$.

Além disso, notamos também o espectro de ressonância com a estrutura hiperfina resolvida. Estrutura hiperfina correspondente ao isótopo $^{166}\text{Er}^{3+}$ com *spin* nuclear ($I = 0$) e ao isótopo $^{167}\text{Er}^{3+}$ com *spin* nuclear ($I = 7/2$). A constante de acoplamento hiperfino também foi obtida através da fórmula de Breit-Rabi [177], como sendo $A = 75(5)$ Oe, que é um valor muito próximo para o caso *bulk* para altas concentrações de Er [178, 121].

Foram realizadas medidas de ESR para as nanopartículas de Ag:Yb, conforme a figura 4.17. É importante comentar que, a partir da literatura, nós sabemos que íons de Yb^{3+} exibem momentos magnéticos localizados quando incorporados em La ou Au [179], e sabemos também que os íons de Yb são diamagnéticos com estado de valência 2+ quando incorporados na rede de Ag ou Mg [180], logo nenhum sinal é observado no

bulk de Ag:Yb. Porém, nós observamos um espectro de ESR para as NPs na matriz metálica de Ag. Este resultado implica que na matriz Ag o estado de oxidação do Yb é alterado de Yb^{2+} em *bulk* para Yb^{3+} no sistema de NPs.

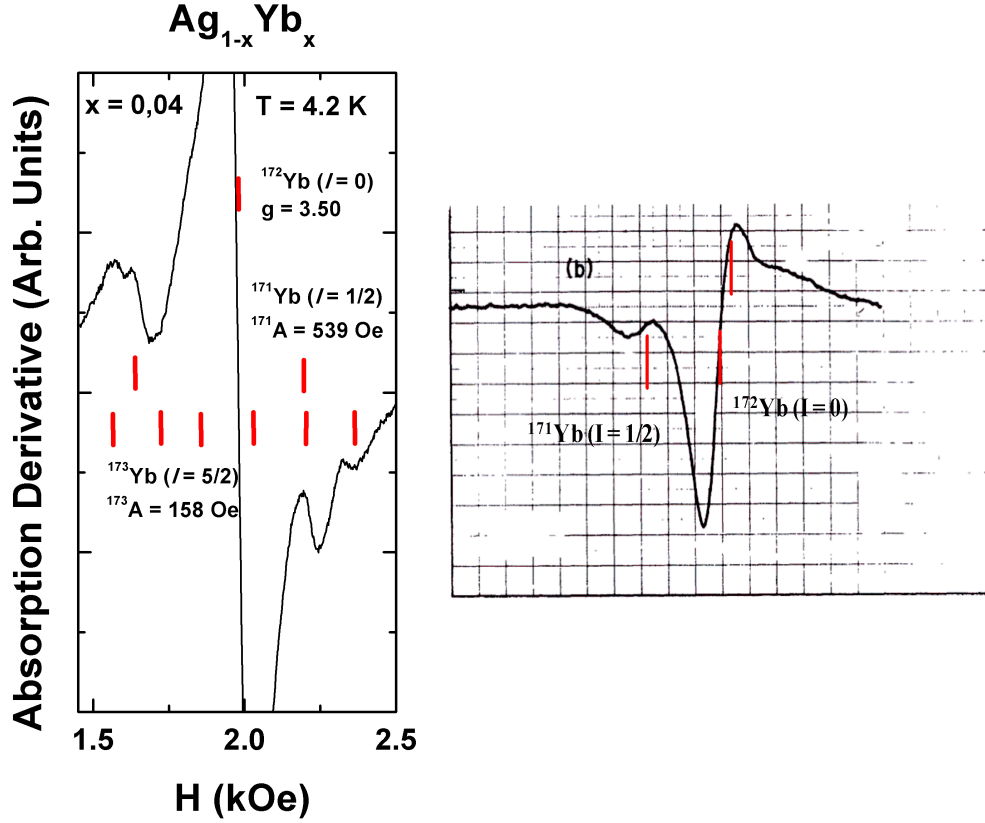


Figura 4.17: Espectro de ESR para Ag:Yb em NPs (esquerda) e Au:Yb em *bulk* (direita) [179] à temperatura de 4,2 K e $\nu = 9,50$ GHz. A estrutura hiperfina do Yb^{3+} são indicadas pelos traços verticais vermelhos.

Sendo assim, nós podemos observar a estrutura hiperfina do Yb^{3+} resolvida, representadas pela linha central em $g = 3,50(4)$ do isótopo $^{172}\text{Yb}^{3+}$ com momento nuclear $I=0$. Duas linhas devido ao momento nuclear $I=1/2$ para o isótopo $^{171}\text{Yb}^{3+}$ e seis linhas devido ao momento nuclear $I=5/2$ para o isótopo $^{173}\text{Yb}^{3+}$ que estão de acordo com $^{171}\text{Yb}^{3+} : ^{173}\text{Yb}^{3+} : ^{172}\text{Yb}^{3+} = 14:16:70$. O parâmetro de acoplamento hiperfino $A=575(10)$ quando temos Au:Yb em *bulk* e o valor de $g = 3,43(4)$ das NPs é próximo do valor g do dubleto de Kramer Γ_7 encontrado em *bulk*.

Para medidas de ESR no sistema de nanopartículas de Ag:Mn, conforme mostra a figura 4.18, observamos para as NPs de prata dopada com Mn a estrutura hiperfina resolvida para o Mn^{2+} que tem *spin* nuclear $I = 5/2$ para o isótopo $^{55}\text{Mn}^{2+}$ com $g \sim 2,01$, cuja constante de parâmetro hiperfino foi calculada como sendo $A = 93(9)$ Oe que correspondem ao mesmo valor da constante encontrada para Mn^{2+} em matriz isolante [181].

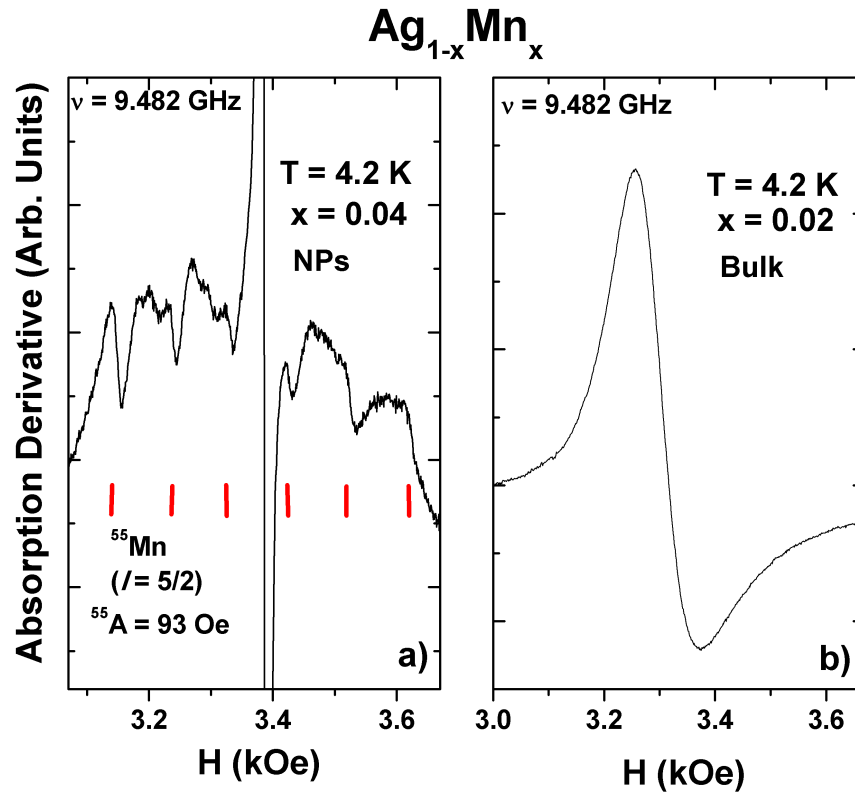


Figura 4.18: Espectro de ESR para Ag:Mn em NPs (esquerda) e *bulk* (direita) à temperatura de 4,2 K e $\nu = 9,50$ GHz. As estruturas hiperfina do Mn^{2+} para as NPs são indicadas pelos traços verticais vermelhos. A figura (direita) representa o espectro de ESR para amostra *bulk* de Mn^{2+} [63].

Importante comentar que pela primeira vez é observada a estrutura hiperfina resolvida do Mn^{2+} em matriz metálica [63]. A linha central mais intensa com $g \approx 2$ e largura de linha $\Delta H \approx 5$ Oe é devido a radicais livres que podem estar presentes em compostos organometálicos usados na preparação de NPs que já foram publicadas na literatura [182]. No sistema de Ag:Mn *bulk* observamos uma linha da forma *Dysoniana*,

sem observar o espectro da estrutura hiperfina resolvido, com $g \sim 2,06$ na temperatura de 4,2 K.

Na figura 4.19 mostramos as análises da intensidade em função da temperatura e intensidade em função da potência. Em metais dificilmente é observado a saturação da intensidade da linha de ESR em baixas temperaturas devido à rápida relaxação dos momentos magnéticos localizados para a rede via interação de troca com elétrons de condução (relaxação *Korringa*). Então, analisando a intensidade da linha de ESR em função da potência, conforme a figura 4.19a, até aproximadamente 100mW, não observamos nenhuma saturação da linha de ressonância para nenhum dos sistemas Ag:Er, Ag:Yb e Ag:Mn (não mostrado). Além disso, observamos pelas análises da intensidade em função da temperatura que a intensidade escala com a curva de susceptibilidade, indicando que os íons que contribuem para o espectro de ESR são os mesmos que contribuem para a curva de susceptibilidade, conforme a figura 4.19b interna. Através das

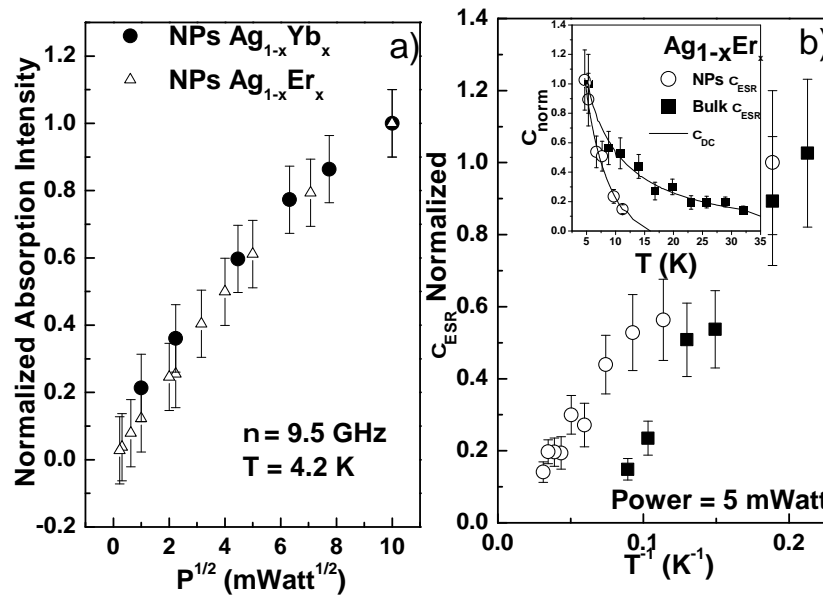


Figura 4.19: Figura a) representa a intensidade da linha de ESR normalizada em função da potência em $T = 4,2$ K para as NPs de Ag:Er e Ag:Yb. A figura b) representa a intensidade normalizada em função de T^{-1} em NPs e *bulk* de Ag:Er.

análises do fator g em função da temperatura (ver figura 4.20), podemos observar um $g = 6,74(4)$ para as NPs que é um valor próximo ao g encontrado para uma matriz cúbica

isolante de ThO_2 [183]. Diferente do caso de uma matriz metálica onde foi observado um deslocamento de g , o que caracteriza uma interação entre os *spins* dos elétrons f do momento local do Er^{3+} com os *spins* s , dos elétrons de condução [120].

Além disso, não foi observada nenhuma dependência linear com a temperatura para T , relaxação tipo *Korringa*, entre 4,2K e 18 K para NPs como é encontrado em sistema *bulk* para T entre 4,2K e 12K. Isto é, para as NPs não há interação de troca efetiva entre os momentos magnéticos localizados e os *spins* dos elétrons de condução, pois, o termo da relaxação *Korringa* depende de J , que é o parâmetro da integral de troca entre os elétrons de condução, o momento magnético da impureza magnética e da densidade de estados do metal e do fator g , pois β é $g \cdot \mu_B$.

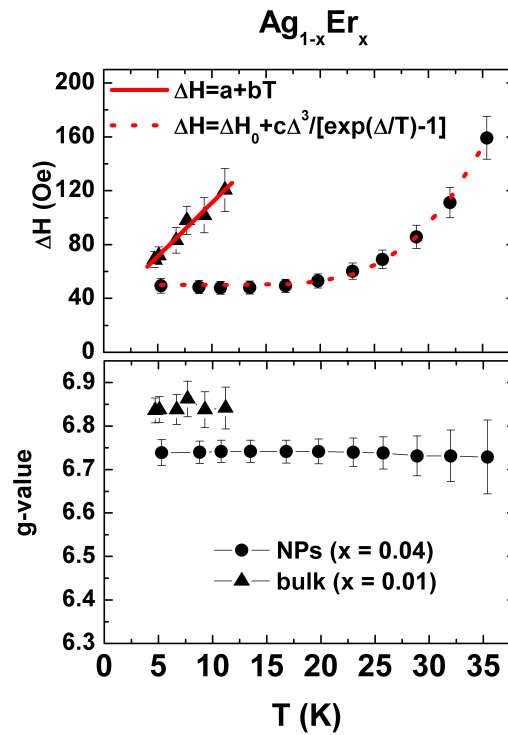


Figura 4.20: Largura de linha e fator g em função da temperatura para NPs e *bulk* de Ag:Er.

Apesar disso, notamos que para $T > 18$ K a ΔH aumentou exponencialmente para o sistema de nanopartículas de Ag:Er, onde esse aumento da largura de linha possivelmente é associado aos níveis cristalinos dos níveis excitados já observados em ligas *bulk*

de Ag:Er, apesar de não mostrarmos o aumento exponencial para o *bulk* nesta figura, pode ser encontrado na referência [117]. Assumindo que o alargamento da linha está associada à relaxação *spin*-rede via processo de dois fónons de Orbach envolvendo os níveis excitados do campo cristalino, a largura de linha em função da temperatura pode ser escrita como (4.1), e podemos ajustar nossos dados experimentais [122].

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{c\delta}{\exp(\delta/k_B T) - 1} \quad (4.1)$$

Nesta relação ΔH_0 é a largura de linha residual, c é uma constante e δ é a energia de separação em Kelvin entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Podemos observar dessa relação que, para as NPs, δH é $\sim 173\text{K}$, que é cinco vezes maior que o caso de ligas de Ag:Er. Esses resultados indicam que o campo cristalino cúbico foi fortemente afetado pelo efeito de tamanho finito, onde a interação de troca não pôde ser observada em NPs.

A figura 4.21 representa as análises da largura de linha e do fator g em função da temperatura para o sistema de Ag:Yb (NPs) e Au:Yb (*bulk*). Para as NPs de Ag:Yb não observamos relaxação *Korringa* e nem alargamento devido aos níveis excitados do campo cristalino, indicando que a interação de troca entre os momentos localizado f e os momentos dos elétrons s está ausente nessas NPs.

Para o sistema *bulk* do Yb incorporada ao ouro, podemos observar um comportamento linear com a temperatura com coeficiente angular 42 Oe/K que é o mesmo valor encontrado na literatura. O valor de $g = 3,43$ para as NPs é praticamente o mesmo valor g de um dubleto Γ_7 encontrado para Yb em matriz cúbica isolante [88], ou seja, não há nenhum deslocamento de g do Yb, mesmo estando numa matriz metálica cúbica. Esses resultados indicam a ausência da interação de troca entre os momentos localizados f e os momentos dos elétrons de condução s no sistema de NPs.

Para as NPs de Ag:Mn não observamos relaxação *Korringa* e nem deslocamento de g , segundo a figura 4.22, indicando que a interação de troca entre os momentos localizados d e os momentos dos elétrons s , também, está ausente nas NPs. Para

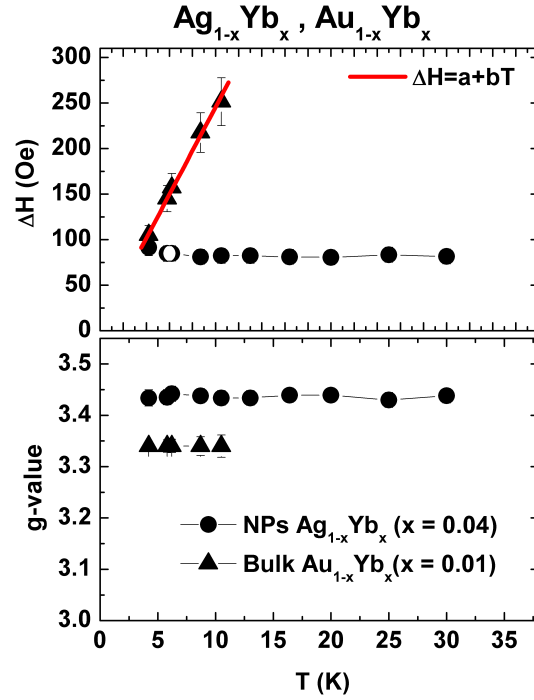


Figura 4.21: Largura de linha e fator g em função da temperatura para Ag:Yb(NPs) e Au:Yb(*bulk*).

ambos o valor de g é o mesmo $\sim 2,01$ para $T > 20$ K.

Importante lembrar que nenhum deslocamento do fator g é esperado para o *bulk* metálico com altas concentrações de Mn devido ao efeito *Bottleneck* [63]. Porém, em nosso caso, nós observamos uma variação de g para baixas temperaturas para esse sistema *bulk* com baixas concentrações de Mn. Isso pode ser explicado devido a um acoplamento de curto alcance entre os momentos magnéticos dos íons de Mn via portadores, um mecanismo tipo *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY). Mas, esse comportamento também não foi observado nas NPs. Além disso, nas amostras *bulk* nós observamos uma dependência linear da largura de linha com a temperatura via relaxação *Korringa* que não foi observado para as NPs. Esses resultados nos levam a crer que a interação de troca nas NPs está ausente.

Podemos especular, qualitativamente, possíveis razões para a ausência de interação de troca nas NPs: na escala nanométrica a densidade de estados torna-se discreta e

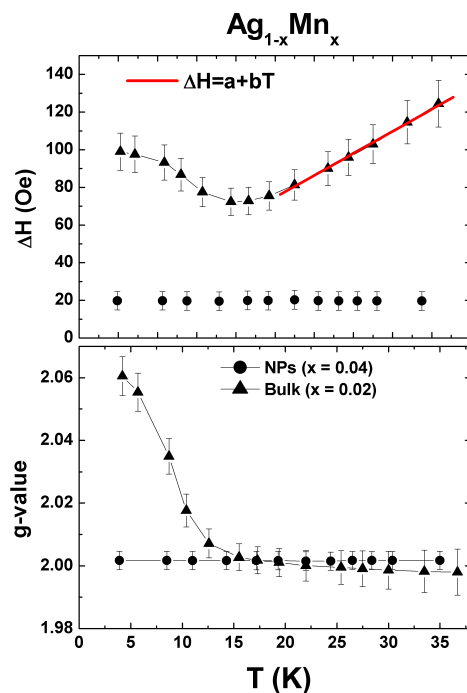


Figura 4.22: Largura de linha e fator g em função da temperatura para NPs e *bulk* de Ag:Mn.

fenômenos quânticos não usuais podem ocorrer e outros mecanismos para explicar interações poderiam existir. Com o tamanho reduzido das partículas, o comprimento das funções de ondas de *de Broglie* dos momentos localizados e dos elétrons de condução se tornaram pequenos suficientes para não se sobreporem, extinguindo a interação de troca; com a redução de tamanho efeitos de superfícies são mais evidentes, pois aumenta consideravelmente a quantidade relativa de átomos que compõe a superfície, possibilitando uma relaxação mais rápida dos momentos magnéticos localizados para rede, o que levaria a ausência da interação de troca. Entretanto, são apenas especulações. Um próximo passo seria sintetizar partículas maiores da ordem de micrômetros, pois nessa escala é conhecido na literatura um comportamento *Korringa* [184, 62].

4.3.4 Considerações Finais

Foi obtida nesse trabalho o sistema de nanopartículas de Ag dopadas com íons magnéticos de R ($R = \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} e Mn^{2+}) a partir do método químico. Primeiramente, foi observado o espectro de ressonância da estrutura hiperfina resolvida para o Yb^{3+} nas NPs. Fato intrigante, pois é esperado um estado de oxidação do Yb^{2+} quando é incorporado numa matriz de prata ou magnésio.

Nós observamos uma forma de linha de ESR tipicamente *Lorentziana* diferentemente do sistema *bulk*, onde a forma de linha encontrada é tipicamente *Dysoniana*. Nas NPs nós observamos o espectro da estrutura hiperfina resolvida, enquanto no sistema *bulk* não foi observado o espectro resolvido. O fator g encontrado para as NPs é muito próximo ao observado em sistemas isolantes cúbicos, ao contrário do encontrado em metais, onde é observado um deslocamento de g para o sistema metálico. Para ambos os sistemas, a intensidade de ESR escala com a susceptibilidade, indicando que são íons magnéticos localizados.

Por fim, não foi possível observar a relaxação *Korringa* no sistema de NPs que é típica em metais. Esses resultados nos levam a acreditar que não há interação de troca efetiva entre os momentos localizados dos íons magnéticos e os elétrons de condução está ausente no sistema de nanopartículas, indicando que a natureza desta interação deveria ser reexaminada na escala nanométrica.

A ausência de interação de troca em nosso sistema de NPs de Ag dopada com íons magnéticos sugere que a rápida relaxação *spin-rede* pode ser atribuída à presença de defeitos e/ou tamanho finito do nosso NPs.

4.4 Nanopartículas de NaYF₄:Gd

4.4.1 Introdução

Aqui, nossa proposta é estudar o sistema de NaYF₄:Gd, caracterizar suas propriedades físicas, controlando o efeito do tamanho. Então, o primeiro objetivo foi obter

as nanopartículas. A síntese das nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ foi realizada através do método químico [59], onde nós obtivemos um pó como produto final. Os detalhes do processo de síntese serão explicados brevemente, pois se trata de uma síntese semelhante ao método utilizado para obtenção das nanopartículas de prata dopadas com íons magnéticos que está descrito, detalhadamente, no tópico anterior (ver seção 3.4).

Realizamos também a caracterização estrutural e morfológica nesses materiais através das técnicas de Microscopia Transmissão Eletrônica (TEM), com o equipamento LME-HRTEM (JEM-3010); Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo (SAXS), com comprimento de onda $\lambda = 1,7556 \text{ \AA}$ na linha D11A-SAXS1 (em colaboração com o Dr. J. M. Vargas e Prof. Dr. Edvaldo Alves da Universidade Federal de Sergipe); Difração de pó de Raios-x (XRD), na linha D10B-XPD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (ver seção 4.4.2).

Para caracterização magnética utilizamos o magnetômetro *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) da *Quantum Design*; e o espectrômetro da Bruker (E500) com cavidade retangular TE_{102} para medidas de ESR (ver seção 4.4.3), sendo que os resultados das propriedades magnéticas encontrados no sistema de nanopartículas foram comparados com os resultados já estudados no sistema *bulk*. Nós obtivemos partículas de NaYF_4 e de NaYF_4 dopadas com Gd a partir do método químico, e observamos a presença de multi-domínios cristalinos segundo as imagens de microscopia.

Os experimentos de ESR nos mostraram um espectro para o íon de Gd^{3+} tipicamente encontrado em amostras *bulks*, apesar de sua origem apresentar muitas controvérsias na literatura, nossos resultados indicam um campo cristalino de simetria cúbica juntamente com um sítio de mais baixa simetria. Finalmente, na seção 4.4.4 fazemos as considerações finais a respeito desse tópico estudado.

4.4.2 Caracterização Morfológica e Estrutural

Para caracterização morfológica foram realizado experimentos de TEM e de SAXS. A figura 4.23 (esquerda) mostra imagens realizadas para amostra S1. Podemos obser-

var claramente uma forma esférica das partículas com diâmetro médio de, aproximadamente, 5,4 nm. Já nas imagens, conforme a figura 4.23 (direita), realizadas para essas mesmas amostras no HRTEM, observamos múltiplos domínios cristalinos das partículas.

Resultados similares, mas com diferentes tamanhos de diâmetros médios foram obtidos para outras amostras (S2, S3, S4, S5, S6). Para se obter o diâmetro médio através de TEM, foram contadas cerca de 300 partículas, cujo valor é sustentado pelas análises dos resultados das medidas realizadas por SAXS.

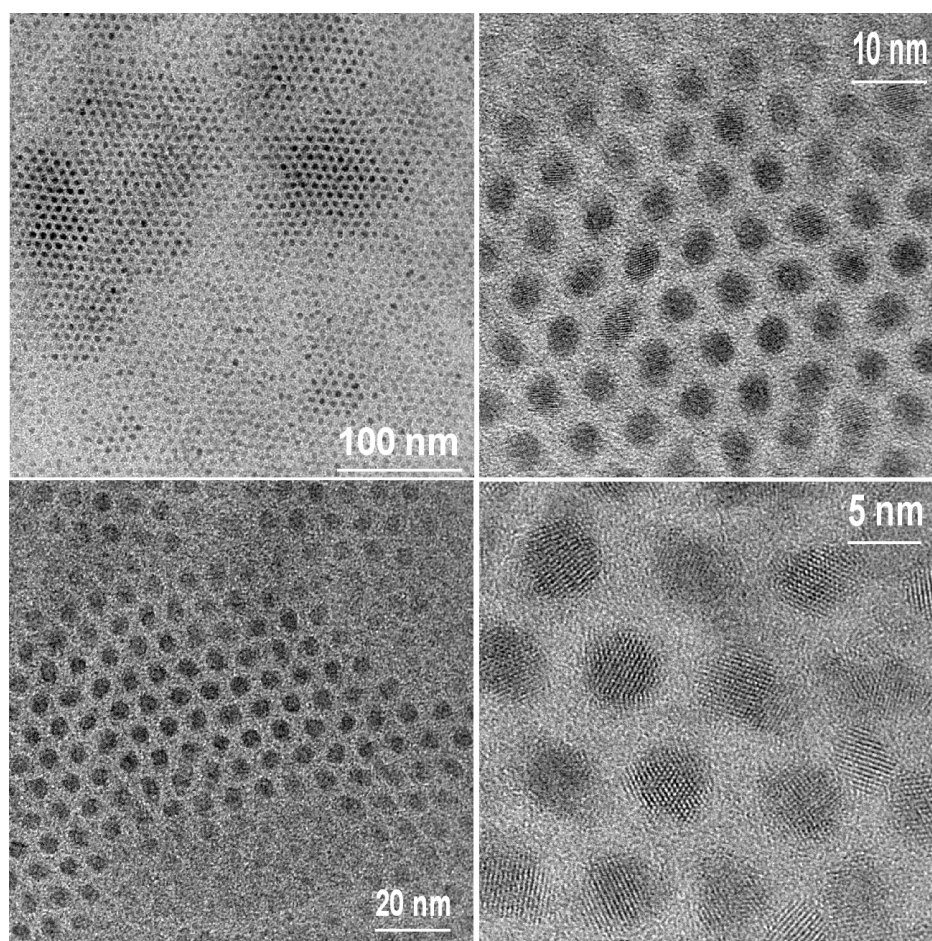


Figura 4.23: Imagens do TEM (esquerda) e do HRTEM (direita) das nanopartículas de NaYF_4 para a amostra S1, sintetizada em 250 °C por 30 minutos em solução de *Oleylamine* e feniléter.

As medidas de SAXS foram realizadas em solução coloidal de nanopartículas (NPs) mantidas em alta concentração de tolueno, sob uma radiação síncrotron de comprimento

de onda de 1,7556 Å. As figuras 4.24(a) e 4.24(c) representam as curvas de *SAXS* para as amostras não dopadas (S1, S2) e para as amostras dopadas (S4, S5), respectivamente. As curvas em vermelho são os ajustes obtidos através do programa GNOM³), onde foi possível considerar um sistema polidisperso de esferas sólidas e desprezar o efeito da capa orgânica para esse ajuste. A figura 4.24 (b e d) representa a função de distribuição, $P(R)$, para cada amostra obtida pelo programa GNOM [185].

Resumidamente, $P(R) = 4/3\pi R^3 N(R)$, onde o valor R é a distância entre dois pontos dentro da partícula e $N(R)$ é sua densidade de probabilidade. Por exemplo, no caso de partículas esféricas e monodispersas de Raio R_0 , I é a intensidade do espalhamento de raios-x em função do momento q , dada pela relação (4.2).

$$I(q) \propto \left[\frac{\sin(qR_0) - qR_0 \cos(qR_0)}{(qR_0)^3} \right]^2 \quad (4.2)$$

Com $P(R) = 1/2\pi^2 \int_0^\infty I(q) q R \sin(qR) dq$, onde o máximo valor de R para $P(R) \rightarrow 0$ é o diâmetro da partícula, $R_{max} = 2R_0$. Por comparação, a linha vermelha na figura 4.24 corresponde ao caso ideal de $P(R)$ para partículas monodispersas. Considerando a diferença entre a curva experimental (cor preta) e a curva ideal (curva vermelha) associada a dispersão do diâmetro e uma forma não uniforme das partículas, a largura da distribuição, σ , é estimada menor que 20% para todos os casos. Sendo assim, observamos claramente quando a razão r_{ps} aumenta, o tamanho das partículas diminui, ou seja, quanto menor é a quantidade de surfactante (oleilamina), maiores são as nanopartículas, em contraste com trabalhos da literatura [58],[186]. Os resultados estão organizados conforme a tabela 4.2, onde constam as análises do experimento de *SAXS* para amostras sem dopagem e dopadas.

Para a caracterização estrutural das nanopartículas de NaYF_4 e $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$, realizamos o experimento de difração de pó de raios-X e os difratogramas são apresentadas

³GNOM é um programa livre utilizado para analisar medidas de SAXS. Pode-se, por exemplo, determinar o tamanho da partícula através da distribuição função $P(R)$ (para sistemas monodispersos) ou da distribuição de função $D(R)$ (para polidispersos sistemas), pois já tem expressões pré definidas para análises. O programa pode ser adquirido através do site: <http://www.embl-hamburg.de/biosaxs/gnom.html>

Tabela 4.2: Quantidade de reagentes e razão molar (r_{ps}) usadas para todas as sínteses. p e s corresponde a concentração do precursor metálico Na(CF₃COO)₃, [Y,Gd](CF₃COO)₃ e surfactante, respectivamente. Os valores dos tamanhos médios (D_{mean}) e as distribuições de tamanhos (σ) obtidas do experimento de SAXS e ajustados pelo programa GNOM.

Amostra	p (mmol)			s (mmol)	r_{ps}	SAXS	
	Na	Y	Gd			D_{mean} (nm)	σ
S1	1	1	0	4.0	1:2	5.4	0.13
S2	1	1	0	14.0	1:7	7.6	0.15
S3	1	1	0	40.0	1:20	10.2	0.18
S4	1.38	1.10	0.27	5.5	1:2	5.4	0.15
S5	1.38	1.10	0.27	19.3	1:7	6.4	0.18
S6	1.38	1.10	0.27	55.1	1:20	10.0	0.18

na figura 4.25.

Identificamos nas amostras de NaYF₄ a coexistência de estruturas cristalinas: uma fase α que é uma cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), onde os cátions Na⁺ e Y⁺ são randomicamente distribuídos na subrede catiônica e uma fase β que é hexagonal (grupo espacial $P6_3/m$), onde dois tipos de sítios de cátions são encontrados: um sítio ocupado pelo Y⁺ e outro ocupado aleatoriamente com a mesma probabilidade para Na⁺ e Y⁺, mas com diferentes ambientes químicos e número de coordenações que já foram observadas na literatura [154]. Porém, no nosso trabalho, nós observamos a fase já na temperatura de 250 °C, o que torna o processo mais interessante, pois sob altas temperaturas aumentam-se as chances da coalescência das partículas.

Além disso, foi possível controlar a fase hexagonal através da quantidade de surfactantes, como observamos nos difratogramas. Observe que S3 é a amostra de NaYF₄ que apresenta maior quantidade surfactantes e por, sua vez, também é a maior partícula que já não apresenta a fase hexagonal. Também foi possível estimar o valor do tamanho das partículas através da fórmula de Scherrer [174, 175], através da qual obtivemos a mesma sistemática de r_{ps} em função do tamanho das partículas. Com a introdução do Gd³⁺ nós observamos que a fase hexagonal era inibida, provavelmente, devido ao tamanho do íon de Gd³⁺, que acaba estabilizando a fase cúbica nesse sistema.

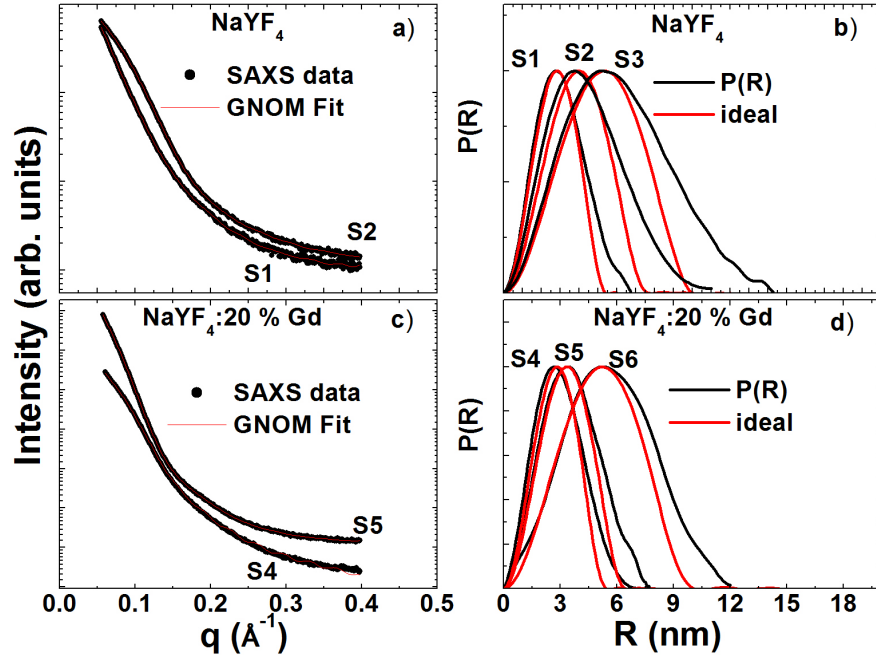


Figura 4.24: A figura representa os padrões de medidas de *SAXS* para (a) amostras não dopadas S1, S2 e (c) amostras dopadas S4 e S5. A linha vermelha corresponde a curva ajustada pelo programa GNOM onde foi considerado um sistema de esferas sólidas. A função de distribuição de volume, $P(R)$, para as (b) as amostras não dopadas S1, S2, S3 e para as (d) amostras dopadas, obtidas pelo programa GNOM, onde a linha vermelha corresponde à ideal distribuição, $P(R)$, para as partículas esféricas monodispersas.

4.4.3 Caracterização Magnética

Realizamos medidas de susceptibilidade magnética-dc *Field Cooling* (FC) e *Zero-field Cooling* (ZFC) com campo magnético aplicado de $H = 20$ Oe para todas as amostras, inclusive de Gd_2O_3 para verificamos se havia algum comportamento paramagnético. Como podemos observar na figura 4.26 para as amostras sem dopagem, todas tiveram um comportamento diamagnético, o qual subtraímos das amostras dopadas. Para as amostras dopadas, observamos um comportamento paramagnético sem nenhuma transição de fase para o intervalo de temperatura de 2 K a 300 K.

É importante comentar que o Gd_2O_3 apresentou o mesmo comportamento das amostras de $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$, onde a temperatura de *Curie-Weiss*, $\theta_{cw} = -14,5\text{K}$, o que poderíamos, a princípio, atribuir a alguns *clusters* de Gd-Gd ou mesmo de Gd_2O_3 nas amostras

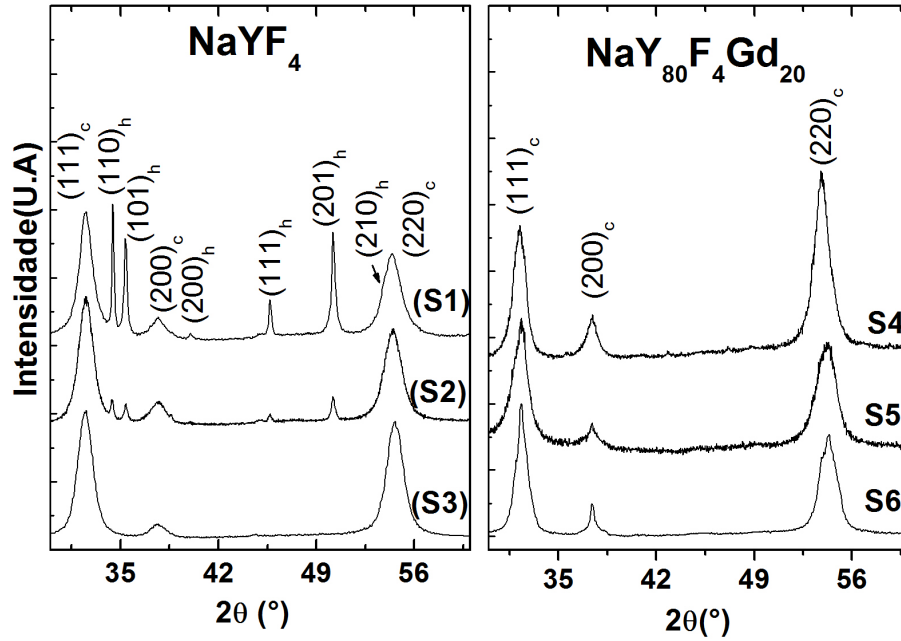


Figura 4.25: Medidas de Difração de pó de Raios-X para (a) amostras não dopadas (NaYF_4) S1, S2 e S3 e para (b) amostras dopadas ($\text{NaYF}_4:20\%\text{Gd}$) S4, S5 e S6.

dopadas. Observamos também que íons magnéticos que contribuem para a curva de susceptibilidade são os mesmos que contribuem para o espectro de ressonância, pois notamos que a intensidade do espectro de ESR escala com a curva de susceptibilidade em função da temperatura.

Através das medidas de ESR, mostradas na figura 4.27, nós observamos que para as amostras S4, S5 e S6 (amostras dopadas) em baixas temperaturas, há um tipo de espectro já observado na literatura. A linha em $g \approx 6$ é sempre acompanhada da linha em $g \approx 2,8$, sendo que essas linhas têm origem controversas [74].

Alguns autores atribuem a origem das linhas de $g \approx 2,8$ e $g \approx 6$ devido a um campo cristalino de combinações de simetria cúbica com tetragonal, mesmo rômica ou mesmo de sítios de Gd^{3+} com simetrias mais baixas. A linha em $g \approx 2$ poderia ser devido a *cluster* de Gd e/ou íons isolados de Gd^{3+} [70],[187],[73], ou seja, temos observado um comportamento, tipicamente, como o observado no sistema *bulk*, mas agora em sistemas de NPs. A literatura sugere que são sítios de baixas simetrias dos íons de Gd.

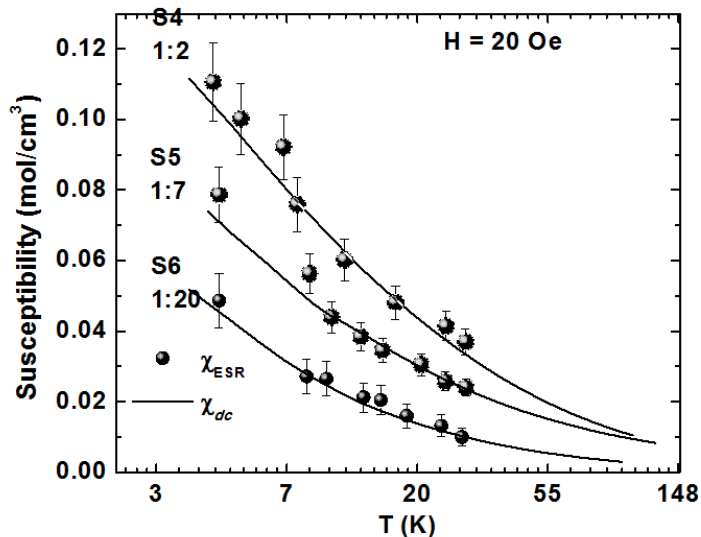


Figura 4.26: Os círculos representam as medidas de Susceptibilidade magnética-dc para amostras S4, S5, S6 com campo magnético aplicado de 20 Oe. O comportamento paramagnético se manteve inalterado para medidas de FC e ZFC. As linhas representam as intensidades obtidas do espectro de ESR em função da temperatura.

Além disso, nós temos observado também que com o aumento da quantidade de surfactantes e conseqüentemente, do tamanho da partícula, a linha em $g \approx 2,8$ tem diminuído de intensidade em relação a linha de $g \approx 2$, indicando uma coordenação de curto alcance em torno dos íons de Gd^{3+} . Também, notamos o aumento sistemático da linha em $g \approx 2,8$ conforme diminuimos a quantidade surfactantes, o que está em boa concordância com a mudança dos parâmetros de rede e a intensidade dos picos observados nas medidas de difração de pó de raios-X.

Isso pode estar associado à tendência de um aumento na simetria axial, devido a influencia de algum defeito, impurezas de oxigênio e ligantes de algum surfactante como a oleilamina presentes na superfície, o qual é profundamente influenciado pelas moléculas de oleilamina. Além disso, temos influência do tamanho da partícula, quanto menor a partícula, mais forte a ligação entre moléculas de oleilamina e os átomos da superfície, pois quanto menor a partícula maior é a razão superfície/volume.

Nós observamos pelas medidas de ESR em função da temperatura que não houve

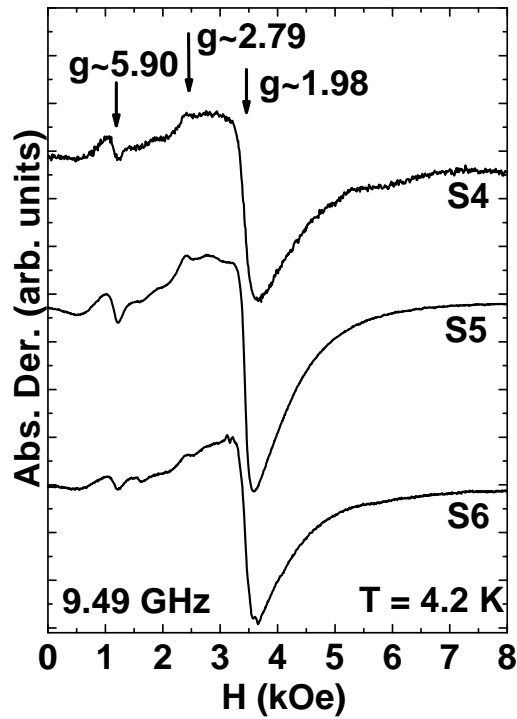


Figura 4.27: Espectro de Ressonância de *Spin* Eletrônico (Banda-x) para amostras de NaYF₄:Gd na temperatura de 4,2 K. As amostras S4, S5, S6 possuem $r_{ps} = 1:2$, $1:7$ e $1:20$, respectivamente. Não foi observado nenhum sinal de ESR para amostras de NaYF₄ (não mostrado).

variação da largura de linha em função da temperatura para todas as amostras. A figura 4.28 apresenta apenas as medidas para a amostra S6, que possui maior quantidade de surfactantes e o maior tamanho. Verificamos apenas um aumento na intensidade conforme reduzimos a temperatura.

Isso indica que não há interação magnética entre possíveis *clusters* de Gd-Gd, como poderia, a princípio, ter sido atribuído pelas medidas de susceptibilidade magnética. Era esperado que a largura de linha aumentasse em baixas temperaturas, o que poderia indicar alguma correlação magnética entre íons de Gd³⁺, indicando consequentemente a presença de alguns *clusters* de Gd, mas essa variação não foi observada.

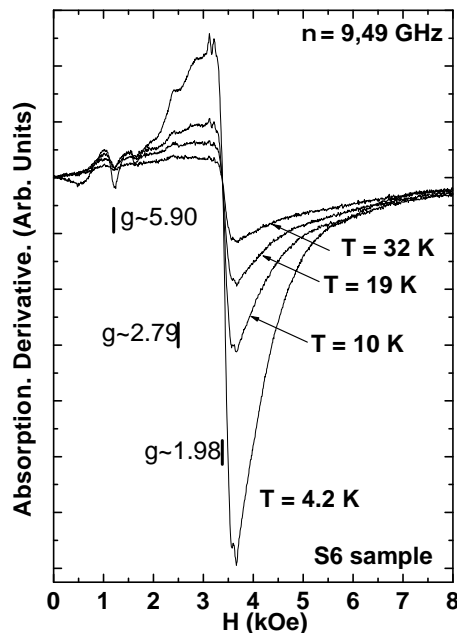


Figura 4.28: Espectro de ESR em função da temperatura do íon de Gd^{3+} para amostra S6. A amostra S6 possui maior concentração de surfactantes.

4.4.4 Considerações Finais

Finalmente, nós obtivemos partículas de NaYF_4 e de NaYF_4 dopadas com Gd a partir do método químico. Obsevamos a presença de multi-domínios cristalinos segundo as imagens de microscopia. O tamanho das partículas foi determinado e observamos a mesma sistemática da relação de tamanho para os três experimentos: TEM, XRD e SAXS.

O controle do tamanho da partícula foi adquirido segundo a quantidade de surfactantes, ou seja, quando a razão r_{ps} = precursor metálico/surfactantes diminui, o tamanho da partícula aumenta. Além disso, observamos a coexistência duas estruturas cristalinas, a fase cúbica e a fase hexagonal. Fato importante, pois a fase hexagonal foi observada somente a altas temperaturas de síntese, no entanto, já observamos a fase hexagonal na temperatura de 250 °C, evitando uma possível coalescência das partículas

nessa temperatura.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas, não foi observada nenhuma evidência de *cluster* de Gd. Observamos o espectro de ESR com as mesmas características já observadas no sistema *bulk*: três linhas de ressonância, sendo essas linhas com origens bem controversas, no qual não sabemos se é de origem de um campo cristalino de combinações de simetria cúbica com tetragonal, rômica ou de sítios de Gd^{3+} com simetrias mais baixas.

A intensidade relativa da linha em $g \approx 2,8$ aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, o que poderia indicar um aumento na simetria axial devido ao efeito de superfície pois, quanto menor o tamanho das partículas maior seria superfície que é afetada fortemente pela presença de oleilamina, e isso pode fazer com que haja uma forte ligação entre as moléculas de oleilamina e os átomos da superfície alterando a simetria axial e, por consequência, diminuindo intensidade relativa da linha em $g \approx 2,8$.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

Nesta tese realizamos estudos das propriedades magnéticas locais e globais através de experimentos de ESR e de magnetização, assim como a caracterização estrutural e morfológica em dois sistemas de dimensões reduzidas (exceto nos filmes finos amorfos de GaAs e GaN, onde a caracterização estrutural foi realizadas por colaboradores):

- Filmes finos amorfos de GaN e GaAs dopados com Mn e a-Si:RE (RE = Y^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Lu^{3+}).
- Nanopartículas metálicas de Ag:R (R = Er, Yb e Mn) e isolantes de $\text{NaYF}_4\text{:Gd}$.

Para os filmes finos amorfos de GaMnAs e GaMnN, nós observamos uma forte sistemática entre a largura de linha e o nível de cristalinidade dos filmes. Além disso, foi encontrado que para esses filmes com nível de cristalinidade maior, observou-se também um alargamento da largura de linha em baixas temperaturas, indicando o surgimento de correlações magnéticas de curto alcance para esses filmes. Esses resultados corroboram os modelos teóricos que apontam para necessidade da existência de uma banda de impureza bem definida para que os portadores tenham maior mobilidade para mediar a interação ferromagnética entre os íons de Mn^{2+} através de uma interação do tipo RKKY.

Um comportamento similar foi encontrado também nas amostras de GaN dopadas com Mn, e também observamos um *loop* ferromagnético a partir de 50 K, para

concentrações específicas, indicando a presença de um comportamento ferromagnético como caráter de mais longo alcance estabelecendo-se para materiais baseados em GaN. Provavelmente, as amostras de GaN já apresentam uma banda mais bem definida permitindo que buracos intermediem o ferromagnetismo nessas amostras e apresentem mais portadores livres para esse fim.

Os resultados parecem indicar a importância de um arranjo cristalino de longo alcance no desenvolvimento das interações microscópicas entre os íons de Mn^{2+} . Esse resultado corrobora a idéia geral de que uma estrutura de bandas bem definida seja necessária para permitir uma maior mobilidade dos buracos, induzidos pela dopagem de Mn, os quais seriam os responsáveis por mediar as interações ferromagnéticas entre os *spins* dos íons de Mn^{2+} localizados.

Para outro grupo de filmes finos amorfos a-Si:RE ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Lu^{3+}), foi estudado o efeito de redução na densidade de estados de ligações pendentes (D^0) nos filmes Si dopados com diferentes espécies de terras-raras (RE's) em função das **diferentes concentrações**. De acordo com nossos resultados, a dopagem com RE reduz a intensidade do sinal de ESR dos estados D^0 com uma dependência **exponencial** das concentrações de RE's. Além disso, a redução produzida pelos íons magnéticos de RE's, Gd^{3+} e Er^{3+} é notavelmente maior do que a provocada pelos íons não magnéticos de RE's, Y^{3+} e Lu^{3+} , o que nos levou a sugerir um acoplamento tipo troca (*Exchange-like*) entre o *spin* da RE's $^{3+}$ magnéticas e de *spin* de ligações pendentes neutras do Silício, conforme observado na literatura [166].

As NPs de Ag:R e de $\text{NaYF}_4\text{:Gd}$ foram preparadas pelo método químico. Para as NPs de Ag:R, nós observamos uma forma de linha de ESR tipicamente *Lorentziana* para impurezas de Er^{3+} , Yb^{3+} e Mn^{2+} estudadas diferentemente do sistema *bulk*, onde a forma de linha encontrada é tipicamente *Dysoniana*. Nas NPs nós observamos um espectro da estrutura hiperfina resolvida, enquanto no sistema *bulk* não foi observada o espectro resolvido. O fator g encontrado para as NPs é muito próximo ao observado em sistemas isolantes cúbicos, ao contrário do encontrado em metais, onde é observado um deslocamento de g para o sistema metálico. Além disso, não foi possível observar

a relaxação *Korringa* no sistema de NPs que é observada, tipicamente, em metais. Logo, esses resultados nos levam a acreditar que a interação de troca (J_{fs}) entre os momentos localizados dos íons magnéticos (ML) e os elétrons de condução (c-e) está ausente no sistema de NPs de Ag:R, indicando que a natureza desta interação deveria ser reexaminada na escala nanométrica.

Para as NPs de NaYF₄:Gd, o controle do tamanho da partícula foi adquirido segundo a quantidade de surfactantes, ou seja, quando a razão r_{ps} = precursor/surfactantes diminui, o tamanho da partícula aumenta. Não foi observada nenhuma evidência de *cluster* de Gd e observamos o espectro de ESR com as mesmas características já observadas no sistema *bulk*: três linhas de ressonância, sendo essas linhas com origens bem controversas, das quais não sabemos se origem é devida a um campo cristalino de combinações de simetria cúbica com tetragonal, rômica, ou de sítios de Gd³⁺ com simetrias mais baixas.

Assim, acreditamos que o trabalho realizado contém vários resultados interessantes, cuja interpretação completa requer a continuidade destes estudos que, certamente, poderá ser algum tema de trabalho. Além disso, acredito que o estudo das propriedades físicas dos sistemas abordados nesse trabalho permitiram o aprofundamento dos diversos conceitos de física da matéria condensada que, certamente, contribuíram para minha formação como pesquisador na área de Física.

A seguir apresentaremos as perspectivas futuras.

Capítulo 6

Perspectivas Futuras

Os resultados para os filmes finos amorfos de GaAs e GaN dopados com Mn mostram que uma ordem cristalina é necessária para que se estabeleça uma correlação magnética de longo alcance, de forma a tornar o material ferromagnético. Uma sistemática correlação entre o nível de cristalinidade dos filmes, a largura de linha de ESR do Mn^{2+} e o desenvolvimento de correlações magnéticas de curto alcance foi estabelecida. Isto nos permite avaliar quais filmes preparados de diferentes formas está próximo se tornar ferromagnético.

Propomos como perspectiva futura, a tentativa de se encontrar um “limite” de cristalinidade (ou tamanho do cristalito) para que se estabeleça uma ordem magnética de longo alcance. Para isso, faz-se necessário, continuar os estudos de diferentes filmes preparados com diferentes parâmetros de crescimento, porém, próximo daqueles que seguem evidenciando um aumento do magnetismo de curto alcance. Além disso, a técnica de preparação por *rf-sputtering* é muito mais simples de se trabalhar e menos onerosa que a técnica de MBE, logo encontrar esse limite de cristalinidade e/ou filmes ferromagnéticos preparados por esta técnica pode ser muito vantajoso. Outra possibilidade seria utilizar localmente cristalização a laser nos filmes, criando regiões ferromagnéticas e paramagnéticas de acordo com o grau de cristalização. Outros testes poderiam ser realizados nesses filmes amorfos para tentar cristalizá-lo, como por exemplo, submetê-los a

diferentes tipos de recozimento (*annealing*). Do ponto de vista acadêmico a existência de um limiar de cristalinidade poderia estar associado a um limite de percolação para a condutividade dos buracos induzidos pela dopagem do Mn^{2+} ao longo do filme.

Os experimentos de ESR nas NPs de Ag:R (R = Er^{3+} , Yb^{3+} e Mn^{2+}) apresentaram *splitting* hiperfino e formas de linhas *Lorentzianas*, porém não revelaram nenhum deslocamento do fator g e nenhuma relaxação Korringa devido a J_{fs} entre os ML e os (c-e) nas NPs. Isso torna necessário um estudo completo da origem desse comportamento, possivelmente, devido ao efeito de tamanho finito. Uma proposta seria sintetizar NPs metálicas dopadas do tipo $A_{1-x}M_x$, onde A = Cu, Ag, Al, Pt e M são metais de transição $3d^n$ (M = Fe, Co, Mn) e terras-raras $4f^n$ (M = Gd, Nd, Er), pois mudando a matriz hospedeira alteramos também a influência do campo cristalino. Além disso, outra perspectiva é aumentar o tamanho crítico das partículas para o surgimento da relaxação Korringa já conhecida na literatura em filmes finos de espessura da ordem de 100 nm [184, 62]. Outra possibilidade interessante seria o estudo de nanofios metálicos (Ag, Cu, In), com controle do diâmetro e comprimento, dopados com impurezas magnéticas para verificar se essa supressão da relaxação Korringa é uma característica comum a outros tipos de nanoestruturas.

Para o sistema isolante de $NaYF_4$, é necessário estudar do ponto de vista magnético e microscópico outros dopantes, por exemplo, Nd, Er, Yb, Tm. Além disso, é importante alterar as concentrações desses mesmos íons para confirmar as relações entre o campo cristalino e a fluorescência dessas terras-raras nessa matriz isolante, já que a absorção óptica depende fortemente da matriz na qual a terra-rara está hospedada, o que torna fundamental um estudo detalhado do campo cristalino e esquema de níveis da terra-rara para um completo entendimento das propriedades ópticas e magnéticas deste sistema. As nanopartículas de $NaYF_4$ dopadas com terras-raras apresentam aplicações tecnológicas devido ao efeito de *Up-Converting*, onde os íons de Er^{3+} absorvem no vermelho e os Yb^{3+} fluorescem no verde. Para poder confirmar o efeito do campo cristalino é importante, também, realizar medidas de fluorescência em todas amostras sintetizadas para completar o estudo.

Apêndice A

Publicações durante o doutorado

1. D.M.G. Leite, A.L.J. Pereira, P.N. Lisboa-Filho, J.H. Dias da Silva, **W. Iwamoto** and P. G. Pagliuso, Magnetic properties of nanocrystalline GaMnN films grown by reactive sputtering (Em preparação).
2. **W. Iwamoto**, A. R. Zanatta, C. Rettori and P. G. Pagliuso, Rare-earth doping induced exponential depletion the neutral dangling bonds (D^0) density in amorphous Si films. (submetido para Physica B).
3. J. M. Vargas, **W. Iwamoto**, L. M. Holanda, Jr., S. B. Oseroff, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Absence of Exchange Interaction Between Localized Magnetic Moments and Conduction-Electrons in Magnetic Ions Diluted in Ag-Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(3), p.2126-2131, 2011.
4. **W. Iwamoto**, J. M. Vargas, L. M. Holanda Jr., E. Alves, M. S. Moreno, S. B. Oseroff, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Improved Route for the Synthesis of Colloidal NaYF₄ Nanocrystals and Electron Spin Resonance of Gd³⁺ Local Probe, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10(9), p.5708-5714, 2010.
5. L. M. Holanda, J. M. Vargas, **W. Iwamoto**, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S.B. Oseroff and P. G. Pagliuso, Quantum critical Kondo *quasiparticles* probed by ESR in β -YbAlB₄, 2011. (Aceito para Physical Review Letters).

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56 – 58, 1991.
- [2] H. Kroto, “Space, Stars, C₆₀, and Soot,” *Sci*, vol. 242, pp. 1139–1145, 1988.
- [3] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, “Indium nitride (inn): A review on growth, characterization, and properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, p. 2779, 2003.
- [4] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, and R. Uyeda, “An electron microscope study on fine metal particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 2, pp. 702–713, 1963.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigoriev, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, p. 197, 2005.
- [6] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek, “Formation and manipulation of metallic wire of single gold atoms,” *Nature*, vol. 395, pp. 783–785, 1998.
- [7] P. Ball, “Chemistry meets computing,” *Nature*, vol. 406, pp. 118–120, 2000.
- [8] M. Lundstrom, “Moore’s law forever?,” *Science*, vol. 10, pp. 210–211, 2003.
- [9] P. Gelsinger, P. Gargini, G. Parker, and A. Yu *IEEE Spectrum*, p. 43, 1989.
- [10] I. Zutic, F. Jaroslav, and S. D. Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [11] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2472–2475, Nov 1988.
- [12] J. Barnaś, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, and W. Zinn, “Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 8110–8120, Nov 1990.

- [13] E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, second ed., 2006.
- [14] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*,. Addison-Wesley Publishing Co., 1972.
- [15] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GMBH & Co, 2009.
- [16] Krishnan, A. B. Pakhomov, Y. Bao, Blomqvist, Y. Chun, m. Gonzales, K. Griffin, and B. K. Roberts, “Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, pp. 793–815, 2006.
- [17] A. Aharoni and S. Shtrikman, “Magnetization curve of the infinite cylinder,” *Phys. Rev.*, vol. 109, pp. 1522–1528, Mar 1958.
- [18] C. L. C. John Q. Xiao and A. Gavrin, “Observation of perpendicular anisotropy in granular magnetic solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 5309, 1996.
- [19] R. F. Soohoo, *Magnetic thin films*. Harper & Row, 1965.
- [20] K. Barnham and D. Vvedensky, *Low-Dimensional Semiconductors structures Fundamentals and devices appl.* 2001.
- [21] M. Ohring, *Materials Science of thin films: Deposition and structures*. 2002.
- [22] S. Bandyopadhyay and M. Cahay, *Introduction to Spintronics*. 2008.
- [23] H. Ohno, “Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic,” *Science*, vol. 14, pp. 951–9, 1998.
- [24] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, “Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors,” *Science*, vol. 11, pp. 1019–1022, 2000.
- [25] H. O. an A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs,” *Applied Physics Letters*, vol. 69(3), p. 363, 1996.
- [26] P. Kacman, “Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25(3), pp. R25–R39, 2001.
- [27] H. Akai, “Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 3002–3005, Oct 1998.

- [28] P. M. Krstajić, F. M. Peeters, V. A. Ivanov, V. Fleurov, and K. Kikoin, “Double-exchange mechanisms for Mn-doped III-V ferromagnetic semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 195215, Nov 2004.
- [29] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, “Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. R2037–R2040, Jan 1998.
- [30] B. Beschoten, P. A. Crowell, I. Malajovich, D. D. Awschalom, F. Matsukura, A. Shen, and H. Ohno, “Magnetic Circular Dichroism Studies of Carrier-Induced Ferromagnetism in $(Ga_{1-x}Mn_x)As$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 3073–3076, Oct 1999.
- [31] E. J. Singley, R. Kawakami, D. D. Awschalom, and D. N. Basov, “Infrared Probe of Itinerant Ferromagnetism in $Ga_{1-x}Mn_xAs$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 097203, Aug 2002.
- [32] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, “Angle-resolved photoemission study of $Ga_{1-x}Mn_xAs$,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 125304, Sep 2001.
- [33] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Köhl, “Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 240–243, Jul 1987.
- [34] N. Almeleh and B. Goldstein, “Electron Paramagnetic Resonance of Manganese in Gallium Arsenide,” *Phys. Rev.*, vol. 128, pp. 1568–1570, Nov 1962.
- [35] O. Fedorych et al, “Ferromagnetic, Ferrimagnetic and Spin-wave Resonances in GaMnAs Layers,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 102, p. 617, 2002.
- [36] J. Szczytko, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, and K. Ando, “Mn impurity in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ epilayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 8304–8308, Sep 1999.
- [37] A. Polman, “Photonic materials: Teaching silicon new tricks,” *Nature Materials*, vol. 1, pp. 10–12, 2002.
- [38] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [39] F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*. NY, 1987.
- [40] A. Polman, “Erbium implanted thin film photonic materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, p. 1, 1987.
- [41] Hadjipanayis and G. Prinz, *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, vol. 259. Advanced Study Institute, 1991.

- [42] J. Dormann and D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*. Amsterdam, 1992.
- [43] P. Shingu, *Mechanical alloying, Proceedings of First International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials*. Kyoto, 1991.
- [44] M. Miranda, G. B. Rodríguez, A. Antunes, M. Baibich, E. Ferrari, F. da Silva, and M. Knobel, “Transport and structure of $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ heterogeneous ribbons during annealing,” *J. Magn. Mater.*, vol. 185(3), pp. 331–338, 1998.
- [45] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, “Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 15398–15411, Dec 1995.
- [46] S. Mørup and E. Tronc, “Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 3278–3281, May 1994.
- [47] C. L. Chien, “Granular magnetic solids (invited),” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, p. 5267, 1991.
- [48] A. Hütten and G. Thomas *Ultramicroscopy*, vol. 52, p. 581, 1993.
- [49] J. R. Childress and C. L. Chien, “Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 8089–8093, Apr 1991.
- [50] K. Theis-Bröhl, M. Wolff, A. Westphalen, H. Zabel, J. McCord, V. Höink, J. Schmalhorst, G. Reiss, T. Weis, D. Engel, A. Ehresmann, U. Rücker, and B. P. Toperverg, “Exchange-bias instability in a bilayer with an ion-beam imprinted stripe pattern of ferromagnetic/antiferromagnetic interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 174408, May 2006.
- [51] D. Morecroft, J. L. Prieto, and M. G. Blamire, “Study of the size dependence of exchange bias using in situ magnetoresistance measurements,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97(10), p. 10C518, 2005.
- [52] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*. Imperial College Press, 2004.
- [53] D. Davidov, C. Rettori, R. Orbach, A. Dixon, and E. P. Chock, “Exchange and hyperfine interactions in ag:mn dilute alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, pp. 3546–3558, May 1975.
- [54] S. Oseroff, B. Gehman, S. Schultz, and C. Rettori, “Experimental evidence for a new interpretation of local-moment resonances in metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, pp. 679–682, Sep 1975.
- [55] M. Hardiman, J. Pellisson, S. E. Barnes, P. E. Bisson, and M. Peter, “Electron paramagnetic resonance of Gd^{3+} in platinum,” *Phys. Rev. B*, vol. 22, pp. 2175–2194, Sep 1980.

- [56] D. Davidov, E. Bucher, L. W. Rupp, L. D. Longinotti, and C. Rettori, “Crystalline field effects in intermetallic compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 9, pp. 2879–2886, Apr 1974.
- [57] A. E. Hughes and S. C. Jain, “Metal colloids in ionic crystals,” *Advances in Physics*, vol. 28(6), pp. 717–828, 1979.
- [58] C. B. Murray, C. R. K. , and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 545–610, 2000.
- [59] Yajuan Sun, Yue Chen², Lijin Tian, Yi Yu, Xianggui Kong, Junwei Zhao and Hong Zhang, “Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er nanocrystals,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 275609, 2007.
- [60] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalae, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, “Demonstration of a spaser-based nanolaser,” *Nature*, vol. 450, pp. 1110–1112, 16 August 2009.
- [61] H. Hori, Y. Yamamoto, T. Iwamoto, T. Miura, T. Teranishi, and M. Miyake, “Diameter dependence of ferromagnetic spin moment in au nanocrystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 174411, May 2004.
- [62] C. A. Pelá, G. E. Barberis, J. F. Suassuna, and C. Rettori, “Stress effects on the ESR spectra of Dy in Ag thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 34–39, Jan 1980.
- [63] D. Davidov, C. Rettori, R. Orbach, A. Dixon, and E. P. Chock, “Exchange and hyperfine interactions in Ag:Mn dilute alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, pp. 3546–3558, May 1975.
- [64] M. Hanson, “Magnetic-Susceptibility and Single-Impurity Effects in dilute AgMn Alloys,” *Journal of Physics F-Metals Physics*, vol. 8(6), pp. 1225–1242, 1978.
- [65] John-Christopher Boyer, Louis A. Cuccia, and John A. Capobianco, “Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Y³⁺ Monodisperse Nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 7(3), pp. 847–852, February 16 2007.
- [66] Hao-Xin Mai, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan, “Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (37), pp. 13730–13739, 2007.
- [67] Guofeng Wang, et al., “Luminescence tuning of upconversion nanocrystals,” *Chem. Eur. J.*, vol. 16, pp. 4923–4931, 2010.
- [68] Yu XF, et al, *Nano Research*, vol. 3(1), pp. 51–60, 2010.

- [69] R. C. Nicklin, J. K. Johnstone, R. G. Barnes, and D. R. Wilder, "Electron spin resonance of Gd^{3+} in glasses of the soda-yttria," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59(4), p. 1652, 1973.
- [70] L. Cugunov and J. Kliava, "EPR of Gd^{3+} with $g \approx 6.0$ in glasses: a reinterpretation," *Dokl. Akad. nauk SSSR*, vol. 15, pp. L933–L936, 1982.
- [71] A. Michels, F. Dobrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, and R. Birringer, "Spin structure of nanocrystalline gadolinium," *A Letter Journal Exploring*, vol. 81, p. 66003, 2008.
- [72] J. Kliava, I. Edlman, A. Potseluyko, E. Petrakovskaja, R. Berger, I. Bruckental, Y. Yeshurun, A. malakhovskii, and T. Zarubina, "EPR and magnetic properties of Gd^{3+} in oxide glasses," *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, pp. e1647–e1649, 2004.
- [73] H. J. A. Koopmans, M. M. A. Perik, B. Nieuwenhuijse, and P. J. Gellings, "The interpretation of broadened Gd^{3+} EPR spectra of polycrystalline ceramics," *physica status solidi B*, vol. 120, p. 745, 1983.
- [74] C. M. Brodbeck and L. E. Iton, "The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{3+} in glassy system," *J. Chem. Phys.*, vol. 83(9), p. 4285, 1985.
- [75] J. Kliava, A. Malakhovskii, I. Edelman, A. Potseluyko, E. Petrakovskaja, S. Melnikova, T. Zarubina, G. Petrovskii, Y. Bruckental, and Y. Yeshurun, "Unusual magnetic transitions and nature of magnetic resonance spectra in oxide glasses containing gadolinium," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 104406, Mar 2005.
- [76] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford: Oxford University Press Inc., 2004.
- [77] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, 1986.
- [78] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. 1976.
- [79] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2006.
- [80] K. H. J. Buschow and F. R. Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic, 2003.
- [81] Pake, *Paramagnetic Resonance*. Inc. W. A. Benjamin, 1962.
- [82] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction," *Physical Review*, vol. 79, no. 2, p. 350, 1950.
- [83] H. A. Kramers, "The interaction of magnetogenic atoms in paramagnetic crystals," *Physica 1*, vol. 182, pp. 272–276, 1934.

- [84] C. Zener, “Interaction between the d -shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 403–405, May 1951.
- [85] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh and P.H. Dederichs, “Computational nano-materials design for high- T_c ferromagnetism in wide-gap magnetic semiconductors,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, pp. 2070–2077, 2007.
- [86] C. Zener, “Interaction between the d shells in the transition metals,” *Physical Review*, vol. 81, p. 440, 1951.
- [87] E. Zavoisky *J. Phys. URSS*, vol. 9, p. 2011, 1945.
- [88] A. Abragam and B. Bleaney, *EPR of Transition Ions*. Oxford University Press Inc., 1970.
- [89] A. Abragam and M. Pryce *Proc. Roy. Soc.*, vol. A205, p. 135, 1951.
- [90] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. Cla, 1990.
- [91] Malcolm Bersohn and James C. Baird, *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*. W. A. Benjamin, inc, 1966.
- [92] J. W. Orton, *Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals*. London, 1968.
- [93] T. H. Wilmshurst, *Electron spin resonance spectrometers*. Plenum Press, 1968.
- [94] M. Bersohn and J. C. Baird, *An introduction to electron paramagnetic resonance*. W. A. Benjamin, 1966.
- [95] L. A. Sorin and M. V. Vlasova, *Electron Spin Resonance of Paramagnetic Crystals*. Plenum Press, 1973.
- [96] T. Rojo, L. Lezama and J. M. Barandiarán, *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*. Universidad del país Vasco), 1993.
- [97] G. E. Pake and E. M. Purcell, “Line shapes in nuclear paramagnetism,” *Phys. Rev.*, vol. 74, pp. 1184–1188, Nov 1948.
- [98] M. Peter, D. Shaltiel, J. H. Wernick, H. J. Williams, J. B. Mock, and R. C. Sherwood, “Paramagnetic resonance of s -state ions in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 126, pp. 1395–1402, May 1962.
- [99] F. J. Dyson, “Electron spin resonance absorption in metals. ii. theory of electron diffusion and the skin effect,” *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 349–359, Apr 1955.

- [100] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Sol. St. Sciences, 1978.
- [101] H. J. Zeiger and G. W. Pratt, *Magnetic interactions in solids*. Oxford, 1973.
- [102] C. F. Hempstead and K. D. Bowers, "Paramagnetic Resonance of Impurities in CaWO_4 . I. Two S -State Ions," *Phys. Rev.*, vol. 118, pp. 131–134, Apr 1960.
- [103] J. Prather. No. 19, U.S. National Bureau of Standards Monograph, 1961.
- [104] M. T. Hutchings *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, vol. 16, p. 227, 1964.
- [105] K. Lea, M. Leask, and W. Wolf *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 23, p. 1281, 1962.
- [106] J. W. Rakestraw and G. H. Dieke, "Spectra and Energy Levels of Er^{3+} in YCl_3 ," *J. Chem. Phys.*, vol. 42(3), p. 873(6), 1965.
- [107] S. E. Barnes, "Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals," *Advances in Physics*, vol. 30(6), pp. 801 – 938, 1981.
- [108] K. J. Stanley and R. A. Vaughan, *Electron Spin Resonance*. Springer Series in Sol. St. Sciences, 1969.
- [109] H. Hasegawa, "Dynamical properties of s-d interaction," *Prog. Theor. Phys.*, vol. 21(4), pp. 483–500, 1959.
- [110] A. W. Overhauser, "Paramagnetic relaxation in metals," *Phys. Rev.*, vol. 89, pp. 689–700, Feb 1953.
- [111] D. Davidov, V. Zevin, R. Levin, D. Shaltiel, and K. Baberschke, "Fluctuation spectra in weakly coupled van vleck paramagnets: Some theoretical and experimental aspects," *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 2771–2790, Mar 1977.
- [112] J. Korringa *Physica*, vol. 16, p. 601, 1950.
- [113] R. Orbach and H. J. Spencer, "Dynamics of localized moments in metals. ii. second-order exchange effects," *Phys. Rev.*, vol. 179, pp. 690–702, Mar 1969.
- [114] C. R. Burr and R. Orbach, "Paramagnetic resonance of erbium in a single crystal of magnesium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, pp. 1133–1136, Nov 1967.
- [115] D. Davidov, K. Maki, A. Orbach, C. Rettori, and E. P. Chock *Sol. St. Comm.*, vol. 12, p. 621, 1973.
- [116] L. L. Hirst, "Spin-Lattice Linewidths for EPR in Multilevel Systems," *Phys. Rev.*, vol. 181, pp. 597–599, May 1969.

- [117] D. Davidov, C. Rettori, A. Dixon, K. Baberschke, E. P. Chock, and R. Orbach, "Crystalline-Field Effects in the Electron-Spin Resonance of Rare Earths in the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 3563–3568, Oct 1973.
- [118] D. Shaltiel and J. H. Wernick, "Magnetic-resonance spectra of mn in au and pd," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. A245–A248, Oct 1964.
- [119] J. Crangle, "Ferromagnetism in dilute solutions of gadolinium in palladium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 13, pp. 569–570, Nov 1964.
- [120] D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L. J. Tao, and B. Ricks, "Electron-Spin Resonance of Rare-Earth Ions in the Actinide Cubic Metal Th," *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 1711–1716, Mar 1972.
- [121] C. Rettori, D. Davidov, and H. M. Kim, "Crystalline-field effects in the epr of er in various cubic metals," *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 5335–5337, Dec 1973.
- [122] G. E. Barberis, D. Davidov, J. P. Donoso, C. Rettori, J. F. Suassuna, and H. D. Dokter, "Electron spin resonance of Nd^{3+} and Gd^{3+} in d -band intermetallic compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 19, pp. 5495–5506, Jun 1979.
- [123] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 893–898, Jun 1957.
- [124] J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys," *Prog. Theor. Phys.*, vol. 32(1), pp. 37–49, 1964.
- [125] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, "Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians," *Phys. Rev.*, vol. 149, pp. 491–492, Sep 1966.
- [126] T. Kasuya, "A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model," *Prog. Theor. Phys.*, vol. 16(1), pp. 45–57, 1956.
- [127] P. A. Venegas, *Estudo teórico dos espectros de EPR dos íons de terra rara para Gd^{3+} e Dy^{3+} diluídos no composto de valência intermediária $CePd_3$* . PhD thesis, IFGW/UNICAMP, 1990.
- [128] Suassuna, *Estudo da natureza das interações de troca e efeitos de campo elétrico cristalino em compostos paramagnéticos de Van Vleck usando a técnica de ESR*. PhD thesis, IFGW/UNICAMP, 1979.
- [129] G. F., *Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica dos efeitos de pressão induzida em filmes finos de $Al:(Er,Dy)$ e do efeito Kondo em filmes de $Au:Yb$ e do efeito de valência intermediária em filmes de $Ce:Er$ e nos compostos $CePd_3$ e $CeIr_2$* . PhD thesis, IFGW/UNICAMP, 1993.
- [130] P. W. Anderson and A. M. Clogston *Bull. Am. Phys. Soc*, vol. 6, p. 124, 1961.

- [131] P. W. Anderson, “Localized magnetic states in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 124, pp. 41–53, Oct 1961.
- [132] H. Bethe *Ann. Phys.*, vol. 3, p. 135, 1929.
- [133] K. W. H. Stevens *Proc. Phys. Soc. London*, vol. A65, p. 209, 1952.
- [134] B. Bleaney and K. W. H. Stevens *Rept. Progr. Phys.*, vol. 16, p. 108, 1953.
- [135] J. H. Van Vleck, “Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum,” *Phys. Rev.*, vol. 57, pp. 426–447, Mar 1940.
- [136] K. N. R. Taylor and M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids*. Chapman and Hall, 1972.
- [137] G. Burns *J. Chem. Phys.*, vol. 42, p. 377, 1965.
- [138] Jai Singh and Koichi Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*. 2003.
- [139] Brodsky, M. H, *Amorphous semiconductors*. Berlin, 1979.
- [140] J. Kanicki, *Amorphous and microcrystalline semiconductor devices : optoelectronic devices*. Artech House, 1991.
- [141] Maurício M. de Lima Jr., *Propriedades Paramagnéticas de α -Ge:H e μ c-Si:H*. PhD thesis, IFGW/UNICAMP, 2002.
- [142] CONNEL, G.A.N., *Optical Properties of Amorphous Semiconductors*. 1979.
- [143] D. Adler, *Density of States in Noncrystalline Solids*. Physical Properties of Amorphous Materials, 1985.
- [144] M. H. Brodsky and R. S. Title, “Electron spin resonance in amorphous silicon, germanium, and silicon carbide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, pp. 581–585, Sep 1969.
- [145] H. Assenheim, *Introduction to electron spin resonance*. 1967.
- [146] H. Assenheim, “Introduction to electron spin resonance hilger monographs on e.s.r,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1, p. 403(200p), 1967.
- [147] C. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, 1967.
- [148] Q. Design, *MPMS User’s Manual*.
- [149] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, and A. Takeuchi, “Técnicas de magnetometria,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22(3), p. 406, 2000.

- [150] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Plenum, 1996.
- [151] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences,, 1997.
- [152] Marc De Graef, *Introduction to conventional transmission electron microscopy*. Cambridge Univ. Press, 2003.
- [153] Robert D.Heidenreich, *Fundamentals of transmission electron microscopy*. New York, 1964.
- [154] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You, and C.-H. Yan, “High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 19, pp. 6426–6436, 2006. PMID: 16683808.
- [155] Y. Tang and M. Ouyang, “Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering,” *Nature Materials*, vol. 6, p. 754, 2007.
- [156] M. Grzelczak et al, “Shape control in gold nanoparticle synthesis,” *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 1783–1791, 2008.
- [157] L. Tao et al, “Size-and shape-controlled synthesis of monodisperse co nanoparticles from cobalt acetate by thermal decomposition,” *Rare Metals*, vol. 28, p. 241, 2009.
- [158] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc, 1997.
- [159] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and Colloids: Principles and applications*. John Wiley & Sons, 1999.
- [160] B. Instruments, *Elexsys User’s Manual*, 1998.
- [161] C. Poole, *Electron Spin Resonance*. Interscience Publishers, 1968.
- [162] C. P. Bean and J. D. Livingston, “Superparamagnetism,” *Journal of Applied Physics*, vol. 30(4), p. 120, 1959.
- [163] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, and H. Shimada, “Magnetic and magnetotransport properties of new III-V diluted magnetic semiconductors: GaMnAs,” *J. Appl. Phys*, vol. 81(8), p. 4865, 1997.
- [164] F. Finger, J. Muller, C. Maltern, R. Carius, H. Wagner *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 511, pp. 266–269, 2000.

- [165] Sercheli MS, Rettori C, Zanatta AR, “Magnetic properties of gadolinium-doped amorphous silicon films,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 409-41132(2), pp. 409–411, 2002.
- [166] M. S. Sercheli, C. Rettori, and A. R. Zanatta, “Magnetic properties of amorphous Si films doped with rare-earth elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 174418, Nov 2003.
- [167] Sercheli MS, Rettori C, Zanatta AR, “Neutral dangling bond depletion in amorphous Si films induced by magnetic rare-earth elements,” *Solid State Communications*, vol. 128, pp. 47–50, 2003.
- [168] J. S. Lannin, *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21b. Academic Press Inc., 1984.
- [169] J. H. Castilho, F. C. Marques, G. E. Barberis, C. Rettori, F. Alvarez, and I. Chamboleyron, “New paramagnetic center in amorphous silicon doped with rare-earth elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 2860–2863, Feb 1989.
- [170] A. A. Abrikosov and L. P. Gor’kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz [Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961)]*, vol. 39, p. 1781, 1961.
- [171] M. B. Maple. University of California, 1969.
- [172] Túlio C. R. Rocha and Daniela Zanchet, “Structural Defects and Their Role in the Growth of Ag Triangular Nanoplates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 6989–6993, 2007.
- [173] J. G. Allpress and J. V. Sanders, “The structure and orientation of crystals in deposits of metal on mica,” *Surface Science*, vol. 7, p. 1, 1967.
- [174] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrences and Uses*. New York, 1996.
- [175] B. Cullity and S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice-Hall, Inc, 2001.
- [176] G. Feher and A. F. Kip, “Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental,” *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 337–348, Apr 1955.
- [177] G. Breit and I. I. Rabi, “Measurement of nuclear spin,” *Phys. Rev.*, vol. 38, pp. 2082–2083, Dec 1931.
- [178] R. Chui, R. Orbach, and B. L. Gehman, “Hyperfine splitting of a localized moment in a metal,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp. 2298–2301, Oct 1970.
- [179] L. J. Tao, D. Davidov, R. Orbach, and E. P. Chock, “Hyperfine Splitting of Er and Yb Resonances in Au: A Separation between the Atomic and Covalent Contributions to the Exchange Integral,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, pp. 5–9, Jul 1971.

- [180] G. Williams and L. L. Hirst, “Crystal-field effects in solid solutions of rare earths in noble metals,” *Phys. Rev.*, vol. 185, pp. 407–415, Sep 1969.
- [181] S. Ehara and Y. Tomono, “Hyperfine Structure in Paramagnetic Resonance of Mn in Pd Metal,” *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 18, p. 309, 1962.
- [182] J.M. Vargas, E. Lima Jr, R.D. Zysler, J.G.S. Duque, E. De Biasi, M. Knobel, “Effective anisotropy field variation of magnetite nanoparticles with size reduction,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 64(2), pp. 211–218, 2008.
- [183] M. Abraham, R. A. Weeks, G. W. Clark, and C. B. Finch, “Electron Spin Resonance of Rare-Earth Ions in Thorium Oxide: Yb^{3+} and Er^{3+} ,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A138–A142, Jan 1965.
- [184] C. A. Pelá, J. F. Suassuna, G. E. Barberis, and C. Rettori, “Stress effects on the electron-spin-resonance spectra of Er in gold and silver thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 3149–3158, Apr 1981.
- [185] O. Glatter and O. Kratzy, *Small Angle x-Ray Scattering*. London: Academic Press Inc., 1982.
- [186] J. M. Vargas and R. D. Zysler, “Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, p. 1474, 2005.
- [187] R. C. Nicklin, J. K. Johnstone, R. G. Barnes, and D. R. Wilder, “Electron spin resonance of Gd^{3+} in glasses of the soda-silica-yttria system,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 59, p. 1652, 1972.